BAND 125 FEBRUAR 1952 HEFT 2

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY
APR 7 '52

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG/LAHN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** München

INHALT

Aus dem Zentrallaboratorium der Services Chimiques de l'Etat, Paris

Chédin, J., Einige Gesichtspunkte zur Nitrierung der Zellulosefasern (Zugänglichkeit der Fasern für nitrierende Agentien) (mit 3 Abb.) . 65

Aus dem Institut für organische Chemie der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem

Lautsch, W., Einige Beispiele für organische, mit Wirkungsgruppen ausgerüstete Hochpolymere und Permutoide: ihre Herstellung, ihr optisches und reaktives Verhalten, unter Mitarbeit von W. Broser, W. Biedermann, U. Döring und H. Zoschke (mit 11 Abb.) . 72

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt

Stauff, J., Thermodynamisch stabile Assoziationskolloide (mit 4 Abb.) 79

Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der Hochschule Regensburg

Hofmann, U., (Darmstadt), Neue Erkenntnisse auf dem Gebiete der Thixotropie, insbesondere bei tonhaltigen Gelen (mit 8 Abb.). 86

Aus der Chemischen Abteilung Dr. Madaus & Co., Köln

Erbring, H. und Wulf W., Die papierchromatographische Analyse als Hilfsmittel zur Erforschung pflanzlicher Inhaltsstoffe. I. Die Inhaltsstoffe von Hydrastis canadensis (zugleich als Beitrag zur Papierchromatographie der Alkaloide Berberin, Hydrastin, Hydrastinin, Canadin) (mit 6 Abb.) 99

Institut für Anorganische Chemie der Universität Münster

Specker, H., Über den elastischplastischen Schwefel (mit 1 Abb.) 106

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz

Porod, G., Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen. II. Teil. Schluß (mit 9 Abb) 108

Berichtigung

Karšulin, M. und Stubičan V. (Ljubljana), Struktur und Synthese der Halloisite, Kolloid-Zeitschrift **124**, 169 (1951) 122

Bücherbesprechungen 123

Referate 124

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14,** Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofdorf b. Gießen,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21** erbeten.

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein. Die Herausgeber bitten die Autoren, den **Text** bei Originalarbeiten präzis und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden — es genügt meist in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendige, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben. **Literaturangaben** sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

Abbildungen müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die **Beschriftungen** mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Abbildungen müssen Legenden haben. — Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der **Formeln** zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben und Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee sind sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Überarbeitung an den Autor vor.

Wissenschaftliche Kurzberichte, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen und bisher unveröffentlicht sein.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Auch eine photomechanische Wiedergabe ist nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlags gestattet.

Die Kosten für **nachträgliche Autorenkorrekturen** erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

Herausgeber und Verlag empfehlen im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.

Autoren von Originalarbeiten und Wissenschaftlichen Kurzberichten erhalten bis zu **75 Sonderdrucke** kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4—5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen 4—5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Hessische Bank Darmstadt 46626 oder Städt. Kreissparkasse Darmstadt 3169

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 125 | Februar 1952 | Heft 2

Aus dem Zentrallaboratorium der Services Chimiques de l'Etat, Paris

Einige Gesichtspunkte zur Nitrierung der Zellulosefasern*)**)

(Zugänglichkeit der Fasern für nitrierende Agentien)

Von J. Chédin

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Oktober 1951)

Die Moleküle der Schwefelsäure oder Salpetersäure haben eine beträchtliche Affinität zum Wasser und ganz allgemein zu den Verbindungen, die als Alkohole fungieren können. Dies ermöglicht ihnen, die Kohäsionskräfte der Zellulosefasern zu überwinden und in deren Fasertextur einzudringen.

Gleichwohl, wenn man diese Moleküle, namentlich Salpetersäure, auf die Fasern einwirken läßt, verwendet man sie sehr oft in Mischungen mit anderen Substanzen. Die Interpretation der Phänomene ist dann viel komplexer, da ja in den Mischungen selbst Reaktionen ablaufen. Ohne uns weiter in Einzelheiten einzulassen, wollen wir festhalten, daß Salpetersäure für sich oder im Gemisch mit vielen anderen Stoffen, wie z. B. Schwefelsäure oder Wasser, ohne besondere Schwierigkeiten in die Fasertextur eindringt und dann die Zellulose verestert, ohne daß man durch Kunstgriffe das vorherige Eindringen erleichtern muß.

Im Gegensatz dazu kann in einer Zahl von Fällen das der Reaktion vorausgehende Eindringen eines Stoffes nur schwer zustande kommen. Das Molekül des Äthylsulfats z. B. ist nur schwach hydrophil. Es ist auf der anderen Seite sperrig und kann sich aus diesen Gründen fast kaum in die Fasertextur einschieben. Man weiß, daß die Äthylierung von Zellulose praktisch nur in Gegenwart von Soda vor sich geht. Das Natriumkarbonat spielt hier eine doppelte Rolle: 1. Durch seine quellende Wirkung verändert es die Faserstruktur und begünstigt das Eindringen des Reagens. 2. Es nimmt auch chemisch an der Reaktion teil.

Von Stoffen, die nicht in die getrocknete Faser eindringen können, kennen wir zahlreiche Beispiele. P. H. Hermans (1) hat überzeugend nachgewiesen, daß eine trokkene Zellulosefaser, die in Glyzerin getaucht wird, von diesem nicht durchdrungen wird. Umgekehrt verliert eine solche Faser, die zuvor mit Wasser gequollen war, schrittweise ihr Wasser und ist schließlich mit Glyzerin aufgequollen, wenn man so verfährt, daß man sie nacheinander in Wasser-Glyzerin-Gemische bringt, die immer glyzerinreicher sind. In diesem Falle war also ein Kunstgriff nötig, um das Eindringen des Glyzerins zu ermöglichen. Dabei könnte man doch a priori annehmen, daß Glyzerin als Tri-alkohol eine solche Affinität zu dem Wasser und den alkoholischen Hydroxylgruppen besitzt, daß er die Gegenkräfte in einer trockenen Faser überwinden kann. Es scheint demnach so zu liegen, daß die Unfähigkeit, in die Textur einer trockenen Faser einzudiffundieren, nicht allein mit den nichthydrophilen Eigenschaften eines Moleküls wie z. B. des Äthylsulfats gekoppelt ist, sondern auch bei hydrophilen Verbindungen auftreten kann. Die Abmessungen des Moleküls und auch die Wechselwirkungen zwischen ihm und seinen Nachbarn üben hierbei zweifellos einen Einfluß aus.

Die Kohäsionskräfte in den Zellulosefasern

Wir wollen diesen Gegenstand nur eben streifen und dabei vor allem eine wichtige Beobachtung bei Ultrarot-Untersuchungen erwähnen. Das Studium der Absorption der sorgfältig getrockneten Fasern, die während der Versuche vor Wasseraufnahme geschützt waren, zeigt, daß praktisch alle alkoholischen Hydroxyle assoziiert sind. Anders ausgedrückt: Man findet unter diesen Bedingungen nur eine breite Absorptionsbande, die den OH-Gruppen zuzuschreiben ist, und zwar bei einer niederen Fre-

*) Übersetzt von Dr. L. Sieg, Darmstadt.

**) Als Vortrag angemeldet für die Tagung der Kolloid-Gesellschaft am 29. u. 30. September 1951.

quenz (3330 cm^{-1}, entspr. 3 μ), die zeigt, daß die Hydroxyle unter sich assoziert sind, und zwar über eine Wasserstoff-Bindung.

Wohl erscheint in dem Spektrum auch eine Bande bei einer höheren Frequenz, die von „freien" Hydroxylen herrührt, also solchen, die fast frei schwingen, aber sie ist sehr schwach und scheint einem sehr geringen Anteil an solchen Gruppen zu entsprechen (etwa 1%). Über diesen Punkt herrscht zwischen den Resultaten von Nikitine (2) und den neueren Ergebnissen von Barchewitz, Henri u. J. Chedin (3) Übereinstimmung. Wenn man aber die Fasern partiell nitriert, z. B. bis zur Dinitrozellulose, stellt man fest, daß der größte Teil der übrigbleibenden OH-Gruppen entassoziiert ist: das Ultrarotspektrum ergibt Anwesenheit einer OH-Bande in einem Gebiet, wo die Frequenzen für nichtassoziierte Hydroxylgruppen liegen (3650 cm^{-1} bzw. 2,74 μ). Das ist nicht überraschend, wenn man sich die Arbeiten von M. Mathieu (4) über die Struktur der Nitrozellulosen vergegenwärtigt. Das Studium der Röntgendiagramme ermöglichte diesem Autor die Feststellung, daß die Nitrierung die Ordnung der Molekülketten mindert, indem sie die Wechselwirkung zwischen den Hydroxylgruppen, die benachbarten Molekülketten angehören, schwächt.

Die fast völlige Abwesenheit von nichtassoziierten OH-Gruppen in sorgfältig getrockneten Zellulosefasern ist in Übereinstimmung mit der Theorie der durchgehenden Kapillarräume (théorie des „capillaires transitoires"). Diese Theorie, die auf Beobachtungen des Volumens von Fasern, die mit Wasser gequollen sind, gegründet ist, nimmt als feststehend an, daß das Wasser in die Fasern durch sehr feine Kapillaren eindringt, die nicht permanent vorhanden sind. Diese Kapillaren verschwinden danach durch Trocknen fast vollkommen, höchstens submikroskopische Lücken bleiben vielleicht noch bestehen (Hermans, (1)). Nach dieser Auffassung, die eine gute Approximation liefert, stellt sich die Faser der trockenen Zellulose als fadenförmiges relativ kompaktes Gebilde dar, in dem praktisch keine Wege für das Eindringen von Stoffen vorgebildet sind; Substanzen wie das Wasser sind fähig, sie sich selbst zu schaffen, und zwar auf Grund einer Affinität, die sich im Phänomen der Quellung ausdrückt. Die Substanzen, die sich auf Grund ihrer Hydrophilie und Gestalt einen Weg bahnen können, sind imstande, die Assoziationskräfte in Form von Wasserstoffbindungen, die zwischen den OH-Gruppen benachbarter Ketten wirksam sind und den Zusammenhalt des Ganzen gewährleisten, zu überwinden.

„Aktivierte Zellulosen"

Anstatt unmittelbar, entweder durch Hitze oder mittels trockener Luft, mit Wasser angefeuchtete Zellulose zu trocknen, kann man dies erreichen durch Verdrängung des Wassers durch aufeinanderfolgende Lösungsmittel, z. B. zunächst durch 95proz. Alkohol, dann durch absoluten Alkohol, darauf durch Äthyläther, und eventuell schließlich durch ein Lösungsmittel, das mit Wasser unmischbar ist. Die mit letzterem Lösungsmittel getränkte Faser behandelt man anschließend im Vakuum, um sie davon zu befreien. Diese Art der Trocknung führt zu Zellulosen, die — für gewisse chemische Umsetzungen — viel reaktionsfähiger sind als die direkt entwässerten Zellulosen, wie Staudinger (5) in einer schönen Untersuchung gezeigt hat.

Staudinger und Hermans haben gleichfalls gefunden, daß es unmöglich ist, das letzte Lösungsmittel vollständig zu entfernen. Trotz hohen Vakuums und Temperaturen bis zu 100° C können noch mehrere Prozent des Lösungsmittels in der „aktivierten Zellulose" zurückgehalten werden.

In Verbindung mit Versuchen, die später beschrieben werden, haben wir im Ultrarot Zellulosen untersucht, die auf folgende Weise „aktiviert"" waren:

1. Vorheriges Aufquellen mit Wasser,
2. Nacheinanderfolgende Verdrängung mit 75proz. Äthanol, absolutem Äthanol, Diäthyläther, Azeton und Tetrachlorkohlenstoff.

In dem letzten Lösungsmittel wurden die Fasern untersucht. So konnte man feststellen, daß die Absorptionsbande, die „freien" Hydroxylgruppen entspricht, nunmehr einwandfrei auftritt, ferner daß, wie schon oben erwähnt, sie praktisch nicht bei direkt getrockneten Fasern vorkommt.

Wir werden später gewisse Konsequenzen daran hinsichtlich der Reaktionsfähigkeit kennen lernen.

Beispiel einer Umsetzung zwischen Zellulosefasern und einer reaktionsfähigen Mischung mit großem Eindringungsvermögen. Nitrierung mit Salpetersäure-Wasser-Mischungen

Die Gemische Salpetersäure-Wasser nitrieren Zellulose nur bei Konzentrationen, die höher sind als 60 Gewichts-% an Sal-

petersäure. Man kann die Einwirkung dieser Gemische nicht erklären, ohne sich ihre wirkliche Zusammensetzung vergegenwärtigt zu haben. In vorausgegangenen Arbeiten (6) haben wir gezeigt, daß in erster Näherung die Gemische aus Salpetersäure und Wasser in folgender Weise konstituiert sind*):

$$\alpha(NO_2 \cdot OH) + \beta(NO_3^-, H^+ aqua) + \gamma_1(NO_2 \cdot OH \cdot H_2O) + \gamma_3(NO_3 \cdot OH \cdot 3\,H_2O) + \delta\,H_2O,$$

d. h. die Salpetersäure findet sich vor in Gestalt von

1. Molekülen $NO_2 \cdot OH$, die weder ionisiert noch hydratisiert sind,
2. Ionen
3. Mono- und Trihydrat, in beiden in gleichwertiger Form.

Beziehen wir auf eine Totalkonzentration von 1 Mol Salpetersäure, so gilt, wenn α, β, γ_1, γ_3 die vorliegenden Anteile bedeuten:

$$\alpha + \beta + \gamma_1 + \gamma_3 = 1.$$

Abb. 1 gibt die Werte von α, β, γ_1, γ_3 als Funktion der (Gewichts-)Konzentration der Salpetersäure in den Mischungen, wie ebenso die Werte für δ vom „freien" Wasser (d. h. dem Wasser, das weder in den Hydraten der Salpetersäure festgelegt noch in solvatisierten Ionen gebunden ist).

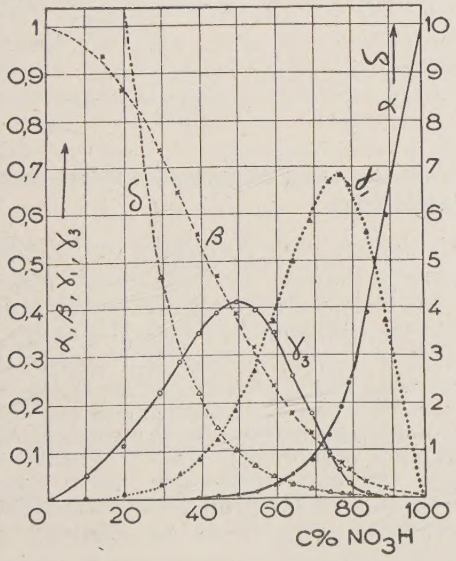


Abb. 1 Spezielle Zusammensetzung der Gemische als Funktion der Gewichtskonzentration an Salpetersäure

*) Die letzten Ergebnisse hinsichtlich dieser Verhältnisse sind zur Veröffentlichung an das „Journal de Chimie-Physique — Paris" gegangen.

Wir legen hier kein besonderes Gewicht auf die Methode, mit der man die Existenz der Hydrate und des „freien" Wassers nachgewiesen und ihre Anteile mengenmäßig bestimmt hat; es sei nur erwähnt, daß hierbei Raman- und UV-Spektren, Partialdruckmessungen der Salpetersäure und des Wassers in den Gemischen und kalorimetrische Messungen ausgewertet wurden.

Gemische aus Salpetersäure und Wasser nitrieren die Zellulose bis zu einem Stickstoffgehalt (bei Nitrierungsgleichgewicht zwischen Faser und Nitrierbad), der von der Konzentration abhängt (Abb. 2). Wenn man Abb. 1 und Abb. 2 vergleicht, stellt man fest, daß die Nitrierung einsetzt, sobald α größer als 0 wird, d. h. sobald man zu Konzentrationen gelangt, bei denen freie Moleküle $NO_2 \cdot OH$ in merklicher Menge auftreten. Die beiden Formen der Salpetersäure „Ionen" und „Hydrate" haben kein Nitriervermögen auf die Zellulose.

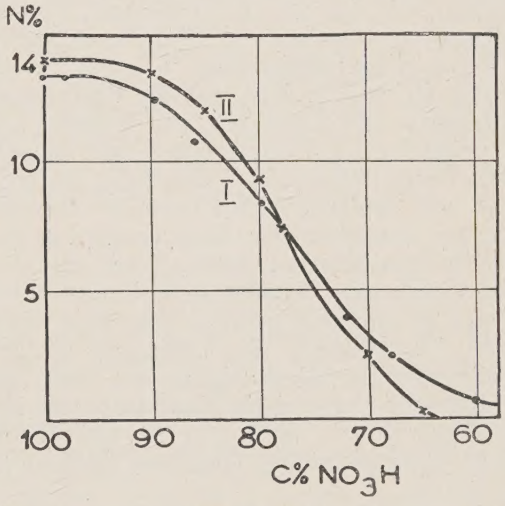


Abb. 2 Nitrierung von Zellulose durch Gemische
Kurve I experimentell
Kurve II theoretisch (K = 0,3)

Ohne den Reaktionsmechanismus vorweg erklären zu wollen, scheint es doch a priori plausibel, daß dabei folgendes Gleichgewicht maßgebend ist:

$$NO_2 \cdot OH + R \cdot OH \rightleftarrows RONO_2 + H_2O.$$

Um diese Gleichung anwenden zu können, ist es nötig, die Mengenanteile α und δ der Moleküle $NO_2 \cdot OH$ und des „freien" Wassers vernünftig anzusetzen. Es liegt eine Mischung von C Gewichts-Prozent Salpetersäure vor, für das Abb. 1 uns die Werte von α und δ, bezogen auf 1 Mol HNO_3, an-

gibt. N sei der Nitrierungsgrad (in % N_2 ausgedrückt) der Nitrozellulose, die bis zum Gleichgewicht in der Mischung nitriert ist; dann ergibt eine einfache Rechnung, daß die mittlere Zahl n der veresterten OH-Gruppen auf einen Glukose-Ring C_6 ist*):

$$n + 3{,}6017 = \frac{1{,}1212}{0{,}3113 - N}.$$

Die Gleichgewichtskonstante

$$\frac{RONO_2 \times H_2O}{NO_2 \cdot OH \times ROH} = K.$$

wird damit

$$\frac{n}{3-n} \times \frac{\alpha}{\beta} = K. \qquad (1)$$

(Hierbei setzt man voraus, daß man eine kleine Menge Zellulose in eine große Menge Nitriermittel gebracht hat, dessen Zusammensetzung sich durch die Nitrierung praktisch nicht ändert.)

An Abb. 2 kann man die Übereinstimmung**) zwischen den experimentellen Befunden und den für K erhaltenen Werten feststellen, wenn man in Gl. 1 $K = 0{,}3$ setzt.

Diese Übereinstimmung ist gut, wenn man in Rechnung zieht, daß die Bestimmungen vom α und δ einerseits auf Partialdruckmessungen von Salpetersäure und Wasser über deren flüssigen Gemischen, andererseits auf ramanspektroskopischen Messungen der Ionisation der Salpetersäure in den Mischungen basieren. Außer dem jeder dieser Messungen anhaftenden Fehler (der, relativ genommen, groß ist bei dem niedrigen Dampfdruck des Wassers in den konzentrierten Mischungen) ist noch die vereinfachte theoretische Grundlage der Berechnung von α, β, γ_1, γ_3, δ auf Grund dieser experimentellen Resultate in Betracht zu ziehen.

Es handelt sich also um ein wirkliches Gleichgewicht bei dieser Nitrierung, das sich zwischen den Fasern und dem Nitriergemisch einstellt, sobald alle Diffusionsvorgänge zwischen beiden abgeschlossen sind.

*) Der nitrierte Glukose-Ring (in einer Nitrozellulose mit N% Stickstoff) läßt sich so formulieren: $C_6H_{10} - {}_NO_5(NO_2)_1$.

**) 100proz. HNO_3 nitriert tatsächlich ohne spezielle Vorsichtsmaßregeln nur bis zu 13,2% N. Aber dies hängt mit der Erhärtung der Faser zusammen, wenn sie in diese Säure getaucht wird. Man kann zeigen, daß das Nitrierungsvermögen reiner Salpetersäure in Wirklichkeit nahe beim Maximum liegt, d. h. bei gut festgehaltenen Bedingungen (7) nitriert sie bis zum theoretischen Stickstoffgehalt der Trinitrozellulose.

Solche Gemische können also die Gesamtheit der Fasertextur durchdringen. Sie sind ein gutes Beispiel für reaktionsfähige Stoffe mit großem Durchdringungsvermögen, das sich einerseits auf die große Affinität gründet, andererseits mit der Kleinheit der $NO_2 \cdot OH$-Moleküle (ebene Moleküle) zusammenhängt, der sehr hydrophilen Bestandteile der Mischung.

Wir wollen nun im Folgenden zeigen, daß es Substanzen oder Nitriergemische gibt, die die Zellulose nur auf eine sehr abweichende Art und Weise nitrieren können, und zwar auf Grund der Tatsache, daß es sehr schwierig für sie ist, in die Faserstruktur einzudringen.

Beispiel der Einwirkung einer Substanz mit sehr schwachem Eindringungsvermögen auf die Zellulosefaser. Nitrierung mit Azetylnitrat

Das Azetylnitrat CH_3COONO_2 wird erhalten, wenn unter vermindertem Druck von einigen cm Hg eine äquimolekulare Mischung von Stickstoffpentoxyd N_2O_5 und Essigsäureanhydrid, die vorher hergestellt wird, destilliert wird. Unter diesen Bedingungen destilliert das gemischte Anhydrid ein wenig unterhalb Raumtemperatur über und kann in einer mit Eis-Kochsalz-Kältemischung gekühlten Vorlage aufgefangen werden. Es ist eine farblose Flüssigkeit und besitzt ein charakteristisches Ramanspektrum (8). Es wirkt als sehr kräftiges Nitrierungsmittel auf flüssige oder feste Alkohole wie z. B. den Pentaerythrit.

1. Nitrierung von Baumwoll-Linters mit Azetylnitrat

Wir haben das Verhalten der Zellulose (Baumwoll-Linters) in Gegenwart von reinem Azetylnitrat, entweder in Substanz oder in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, geprüft.

a) Die 3 Stunden bei 100° im Trockenschrank getrockneten und im Exsikkator abgekühlten Fasern werden in das Azetylnitrat getaucht. Man arbeitet dabei zweckmäßigerweise in der in Abb. 3 dargestellten Anordnung. Nach 5 Stunden Einwirkung bei Zimmertemperatur, nach Waschen, Stabilisieren und Trocknen wurde in den Fasern der Stickstoff nach Devarda bestimmt. Man fand: 1,63—1,78% N.

b) Die Zellulosefasern wurden in einen kleinen Kolben gebracht und darin im Vakuum bei 100° getrocknet. Man gibt dann eine Lösung von 12 g Azetylnitrat in trockenem Tetrachlorkohlenstoff dazu und läßt 4 Stunden bei 10° C einwirken. (Verhältnis: Gewicht Lösung / Gewicht Fasern ~ 120). Stickstoffgehalt: 2,03% N.

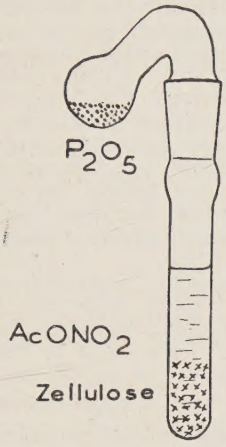


Abb. 3
Gefäß zur Nitrierung der Zellulose in Azetylnitrat

Man kann also feststellen, daß in beiden Fällen die Zellulose praktisch nicht nitriert ist durch eine Substanz, die unter gleichen Bedingungen die flüssigen Alkohole fast augenblicklich nitriert.

Diskussion der Ergebnisse

Die Tatsache, daß Azetylnitrat, sei es rein, sei es in Lösung mit Tetrachlorkohlenstoff, die Zellulose praktisch nicht nitriert, während es die flüssigen und sogar festen Alkohole (Pentaerythrit) nitriert, kann nur so gedeutet werden, daß dieser Stoff nicht fähig ist, in die Fasertextur der Zellulose einzudringen. Ferner ist zu beachten, daß die in diese Flüssigkeiten eingetauchten Fasern keine Spur von Quellung zeigen. Wenn man trockene Zellulosefasern in ein Bad bringt, in dem sie nitriert werden (Nitriersäure, Salpetersäure), beginnen sie zu quellen und zeigen das Bestreben, das ganze Flüssigkeitsvolumen einzunehmen. Im Fall des Azetylnitrats ist nichts davon zu bemerken. Dieses Phänomen wirft die Frage auf nach dem wichtigen und häufigen Fall von Reaktionen, die sich zwischen der Zellulose und solchen Reaktionspartnern abspielen, die keine Affinität zueinander besitzen und die deshalb ganz besondere Schwierigkeiten haben, in die Textur einzudringen.

Es wäre interessant, unmittelbar sicherzustellen, daß dieses Nichteintreten einer Reaktion zwischen Zellulose und Azetylnitrat auf einer Behinderung des Eindringens des letzteren und nicht auf einer chemischen Unmöglichkeit beruht.

Über die Mittel, eine Reaktion zwischen Azetylnitrat und Zellulose herbeizuführen

Vorbemerkung

In den im folgenden beschriebenen Untersuchungen haben wir das Azetylnitrat gänzlich aufgegeben, da sie zu lang dauerten, um es in genügender Menge in reinem Zustand halten zu können. Die Nitrierungen wurden mit einer Mischung von Salpetersäure und Essigsäureanhydrid (1 Mol : 4 Mol) ausgeführt. Eine weitere vertiefende Untersuchung mit Hilfe der Raman-Spektrographie (8) zeigte uns, daß in diesen, an Salpetersäure relativ armen Gemischen letztere gänzlich zu Azetylnitrat reagiert:

$$NO_3H + Ac_2O \rightarrow AcONO_2 + AcOH.$$

Dieses Gemisch besteht also in Wirklichkeit aus Azetylnitrat, das in Essigsäure gelöst ist, und aus dem Überschuß nicht umgesetzten Essigsäureanhydrids. Wir konnten andererseits feststellen, daß es praktisch die bei 100° getrocknete Zellulose weder als reines $AcONO_2$ noch in Lösung mit Tetrachlorkohlenstoff nitriert; so ergab sich nach 6 Stunden Einwirkungsdauer ein Produkt mit weniger als 1% Stickstoff. Mit diesen Lösungen von Azetylnitrat, die durch einfaches Mischen von Salpetersäure und Essigsäureanhydrid leicht zu erhalten sind, wurden folgende Versuche ausgeführt:

1. Nitrierung „aktivierter" Zellulose:

a) Die Zellulose (Baumwoll-Linters) wurde in destilliertes Wasser gebracht und darin 16—18 Stunden zum Quellen belassen. Man läßt an der Luft trocknen, darauf verdrängt man durch wiederholte Behandlung mit reinem Eisessig das Wasser. Nach der jeweils letzten Behandlung wurde immer eine Gehaltsbestimmung der Essigsäure durchgeführt; niemals konnte eine Änderung des Titers gefunden werden. Dann läßt man die Zellulose nochmals in einem großen Volumen reiner Essigsäure für 16 bis 18 Stunden liegen und läßt trocknen. Die Essigsäure wird nun unter denselben Bedingungen durch Essigsäureanhydrid ersetzt. Nach dem Trocknen wird die Zellulose gewogen, und man kennt so die Menge Essigsäureanhydrid, die aufgenommen wurde. Die imprägnierten Fasern werden darauf in eine Mischung aus Essigsäureanhydrid und Salpetersäure gebracht, die so angesetzt ist, daß man, zusammen mit dem Essigsäureanhydrid der Faser, ein Nitrierungsbad 20 Mol NO_3H 80 Mol Ac_2O erhält. Dieses Bad kann die in gewöhnlicher Weise 3 Stunden bei 100° getrocknete Zellulose praktisch nicht nitrieren: 0,35% Stickstoff.

Nach 5 Stunden Einwirkung auf Zellulose, die der eben beschriebenen Behandlung zur Verdrängung des Wassers unterworfen war, liegen noch Fasern vor; der Stickstoffgehalt beträgt aber 11%.

b) Ein zweiter Versuch wurde unter denselben Bedingungen ausgeführt, aber während 20 Stunden bei 0° und 5 Stunden bei 10°. Die Fasern gehen dabei in eine sehr viskose Kollodiumlösung

über. Diese wird mit dem gleichen Volumen Nitriergemisch verdünnt, um die Viskosität zu verringern, und unter starkem Rühren in Eiswasser gegossen. Die Nitrozellulose hat nach nochmaliger Fällung und Stabilisierung nunmehr 13,6—13,7% Stickstoff*).

Ebenso wurde ein dem Versuch a) analoger Versuch durchgeführt, nur mit der Abänderung, daß nach Quellen mit Wasser und Trocknen dieses durch 95gradiges Äthanol, dieses dann durch absoluten Alkohol, schließlich letzterer durch Essigsäureanhydrid verdrängt wurde. Nach 5stündiger Nitrierung in dem gleichen Bad erhielt man ein Produkt mit 10% Stickstoff.

2. Nitrierung „aktivierter" Zellulose durch Azetylnitrat

Anstatt mit der Mischung 20 HNO_3 + 80 Ac_2O die „aktivierte" Zellulose zu nitrieren, wurde in einem anderen Versuche die Nitrierung mit Azetylnitrat selbst ausgeführt.

Die Zellulose wurde zum Quellen in das destillierte Wasser unter denselben Bedingungen wie bei den vorhergehenden Versuchen gebracht. Das nach Trocknen an der Luft noch verbleibende Wasser wurde durch Eisessig, dieser durch Tetrachlorkohlenstoff ersetzt. Man beendet das Verfahren mit trockenem Tetrachlorkohlenstoff. Schließlich werden die mit Tetrachlorkohlenstoff imprägnierten Fasern in eine Lösung von Azetylnitrat in Tetrachlorkohlenstoff gebracht.

Die Konzentrationsverhältnisse waren: 1 g Zellulose auf 22 g Azetylnitrat in 100 g Tetrachlorkohlenstoff.

Dauer der Nitrierung: 4 Stunden bei 10°.

Stickstoffgehalt der Nitrozellulose: 12,2%.

Man erinnert sich, daß in derselben Mischung die im Trockenschrank getrocknete Zellulose sich nur auf etwa 2% Stickstoffgehalt (nach Dumas bestimmt) aufnitrieren läßt.

3. Weiternitrierung von partiell nitrierten Zellulosen

Hier ging man aus von Nitrozellulosen, die mit den klassischen Nitriergemischen: H_2SO_4 — HNO_3 — H_2O erhalten und unter üblichen Bedingungen stabilisiert und getrocknet waren. Mehrere Versuche zur Weiternitrierung wurden durchgeführt, einerseits mit Mischungen Salpetersäure—Essigsäureanhydrid, von denen feststand, daß sie die auf gewöhnliche Art getrocknete Zellulose praktisch nicht nitrieren, andererseits mit einer Lösung von Azetylnitrat in einem indifferenten Lösungsmittel.

*) Man hat bei anderen Versuchen konstatiert, daß das Quellenlassen mit Wasser ungünstig ist. Ein Imprägnieren mit Essigsäure und deren Verdrängung durch Essigsäureanhydrid führt zu denselben Ergebnissen.

I. Ausgangsprodukt eine Nitrozellulose mit ungefähr 10,5% Stickstoff (nitriert mit Nitriersäure, stabilisiert und im Trockenschrank getrocknet).

a) Weiternitrierung in dem Gemisch: 20 Mol HNO_3 + 80 Mol Ac_2O. Die Nitrozellulose (10,5% Stickstoff) löst sich rasch in dem Gemisch. Nach 4 Stunden wird die Lösung unter Rühren in Eiswasser gegossen. Die Nitrozellulose fällt aus. Nach Waschen mit kaltem Wasser und kurzer Stabilisierung erhält man eine Nitrozellulose, deren Stickstoffgehalt ungefähr dem der Trinitrozellulose entspricht.

b) Weiternitrierung in dem Gemisch: 10 Mol HNO_3 + 90 Mol Ac_2O: Dieselben Erscheinungen.

Die nachfolgende Tabelle gibt die Resultate wieder:

Weiternitrierung von Nitrozellulose
Bad/Nitrozell. = 100

% N im Ausgangsprodukt	Dauer der Nitrierung Stunden	% N im Endprodukt
1. Nitrierbad: 80 Mol Ac_2O + 20 Mol HNO_3		
~ 10	5	13,63 / 13,20 / 13,50
10,7 (mit Nitriersäure erhalten)	5	13,90 / 13,97 / 14,05
2. Nitrierbad: 90 Mol Ac_2O + 10 Mol HNO_3		
11,35	5	13,98 / 13,98 / 14,05

II. Ausgangsprodukt eine Nitrozellulose mit 12,2% Stickstoff, stabilisiert, gewaschen, getrocknet.

0,5 g dieser Substanz werden in eine Lösung von 11 g Azetylnitrat in 50 g trockenem Tetrachlorkohlenstoff gebracht. Es tritt keine Lösung ein. Die Einwirkung wird 4 Stunden bei 10° aufrecht erhalten. Nach Beendigung der Operation wird die Nitrozellulose abtropfen gelassen, gewaschen und getrocknet. Stickstoffgehalt des Endproduktes: 13,14%.

Diskussion der Resultate

Nach den vorher mitgeteilten Tatsachen scheint es klar, daß Azetylnitrat eine Zellulosefaser, die vom feuchten direkt in den trockenen Zustand übergeführt wurde, nicht nitrieren kann. Die gleichen Resultate werden erhalten, wenn man die Faser in Azetylnitrat, das in einem indifferenten Lösungsmittel, wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff, gelöst ist, einbringt oder die komplizierteren Gemische aus Essigsäureanhydrid und Salpetersäure anwendet, die solche Konzentrationen aufweisen, daß sie beträchtliche Mengen Azetylnitrat enthalten.

Gleichwohl ist das Azetylnitrat ein kräftiges Nitriermittel für flüssige Alkohole. Wir haben weiter gefunden, daß es auch festen Pentaerythrit nitriert. Schließlich nitriert es die Zellulosefasern bis zum Höchstgehalt an N_2, auch wenn sie wasserfrei sind, vorausgesetzt, daß folgende Bedingungen realisiert sind:

1. Verdrängung des Wassers durch aufeinanderfolgende Lösungsmittel oder „Aktivierung" der Fasern im Sinne von Staudinger.

2. Vorhergehende partielle Nitrierung.

Es steht demnach fest, daß die Unmöglichkeit, mit Azetylnitrat die im Trockenschrank getrockneten Baumwoll-Linters zu nitrieren, auf dem Umstand beruht, daß es nicht einzudringen vermag. Das Molekül des Azetylnitrats hat, wie in anderer Hinsicht das Essigsäureanhydrid, keine merkliche Affinität zu den Hydroxylgruppen der Faser. In allen diesen Fällen liegt seine Affinität beträchtlich unter der der Schwefelsäure oder Salpetersäure. Diese können in die Fasertextur eindringen trotz der Widerstände, die das System mit seinen langen Molekülketten, die immer an die Nachbarketten mit Wasserstoffbindungen oder Anziehungskräften nach Art der van der Waalsschen gebunden sind, entgegensetzt. Sicher gibt auch die sehr große Affinität der Moleküle vom Typ der Schwefelsäure und Salpetersäure zu den Hydroxylgruppen diesen Säuren die Möglichkeit, die Wasserstoffbrücken, die die Hydroxyle benachbarter Ketten verbinden, zu sprengen, die Faser aufquellen zu lassen, in sie einzudringen, zu reagieren oder zu lösen. Wie wir oben sahen, bleiben die Baumwollfasern, die mit Azetylnitrat (in Tetrachlorkohlenstoff gelöst oder aus dem Gemisch Ac_2O-HNO_3 gebildet) behandelt werden, offenbar unverändert. Im Gegensatz dazu quellen in allen Fällen, in denen Nitrierung eintritt, die Fasern auf und suchen das gesamte Volumen der Tauchflüssigkeit einzunehmen.

Eine partielle Nitrierung bewirkt:

1. Verminderung der Wasserstoffbindungen durch Substitution der OH-Gruppen,

2. eine Desorientierung der Molekülketten: Das Kristallgitter weitet sich beträchtlich auf, und wahrscheinlich tritt dasselbe Phänomen in den amorphen Anteilen auf, wo die Ketten, ohne geordnet zu sein wie in dem eigentlichen kristallinen Teil, immerhin nur wenig von kristalliner Ordnung entfernt sind.

Eine vorhergehende partielle Nitrierung hat demnach die Wirkung, die übrigbleibenden Hydroxylgruppen viel zugänglicher zu machen, als sie es in der ursprünglichen Faser waren. Die Operation der vorhergehenden Nitrierung gestattet die maximale Nitrierung einer wie üblich im Trokkenschrank getrockneten Faser mit Azetylnitrat.

Die „Aktivierung" oder Verdrängung des Wassers durch aufeinanderfolgende Lösungsmittel läßt in gleicher Weise das Nitriervermögen des Azetylnitrats zur Geltung kommen. In gewisser Weise handelt es sich auch hier um einen sterischen Effekt.

Die kleinen Mengen des letzten verwandten Lösungsmittels, die bei der aufeinander folgenden Verdrängung bis in die Fasertextur eindringen konnten, dienen als Beförderungsmittel für die Moleküle des Azetylnitrats. Außerdem lockert sich in dem Maße, wie die Nitrierung fortschreitet, die Textur durch Verringerung der Kettenordnung auf.

Schlußfolgerungen

Aus der Gesamtheit der Ergebnisse kann man schließen, daß es in den Fasern keine getrennten Mizellen gibt, deren Oberflächen viel zugänglicher wären als das geordnete Innere und mit „freien" oder, wie man es manchmal ausgedrückt hat, „gasförmigen" OH-Gruppen bedeckt wären. In der auf gewöhnliche Weise getrockneten Faser sind fast alle OH-Gruppen assoziiert (Ultrarot) und durch Azetylnitrat nicht nitrierbar.

Den „amorphen Anteil" der Faser der Baumwolle-Linters muß man sich hinsichtlich der Abstände als dem kristallinen sehr nahekommend vorstellen. Aber zum Unterschied von den kristallinen Bereichen (die das Röntgenbild verursachen) addieren und verstärken sich in den amorphen Bezirken die Schwankungen der Abstände, die immer nur klein sind, in dem Maße, wie man sich weiter von einer gegebenen C_6-Gruppe entfernt. Es gibt wohl in diesem Anteil der Faser keine Fernordnung.

Andererseits könnte man sich auf Grund der Annahme von allzu individuellen kristallisierten Partien nicht erklären, daß die „Aktivierung" durch Lösungsmittel fast die Gesamtheit der Hydroxyle zu nitrieren gestattet. Aber nach den jetzt gültigen Vorstellungen schließen sich an jeden „kristallinen" Bereich Zonen geringeren Ordnungsgrades an (die sich kaum von jenem unterscheiden, es sei denn hinsichtlich der Fernordnung, die aber nur sehr wenig Einfluß auf die chemischen Vorgänge besitzt) und nach und nach Zonen mit Fasertextur, wo das letzte organische Lösungsmittel bei der schrittweisen Verdrängung der aufeinander folgenden Lösungsmittel einzudringen vermag.

Zusammenfassung

Die Gemische HNO_3—H_2SO_4—H_2O haben eine erhöhte Quellkraft gegenüber Zellulosefasern; außerdem ist das Eindringen des Nitriermittels relativ sehr erleichtert, und es ist zu erwarten, daß diese Gemische die wahren Nitrier-Gleichgewichte zwischen Faser und Bad erreichen lassen.

Im Gegensatz dazu kann ein Stoff wie das Azetylnitrat $AcONO_2$, obwohl es ein gutes Nitriermittel für Alkohole ist, praktisch nicht in die trockene Zellulosefaser eindringen. Man kann es nur dadurch zu Reaktion bringen, daß man sein Eindringen in die Faser durch verschiedene Prozesse begünstigt. Es reagiert dann und nitriert die Faser in höchstmöglichem Maße. Man kann feststellen, daß die Prozesse der Vorbehandlung der Fasern ihr Ultrarotspektrum beeinflussen und dort entassoziierte OH-Gruppen erscheinen lassen, die durch ihre Frequenzen charakterisiert werden können.

Literatur

1) Hermans, P. H., Contribution to the Physics of Cellulose Fibres. Amsterdam 1946.

2) Nikitine, J. Chim. Phys. Acad. Sc. U. R. S. S. **23,** 775 (1949).

3) Barchewitz, P., L. Henry und J. Chédin, Quelques résultats concernant la spectroscopie infra-rouge de la cellulose et de ses dérivés. — J. Chim. Phys. (erscheint demnächst — Colloque des macromolécules, Avril 1951).

4) Mathieu, M., Thèse Paris 1936.

5) Staudinger, H. et W. Dohle, J. Prakt. Chem. N. F. **161** (1942).

6) Chédin, J., A. Tribot, S. Feneant, C. R. **226,** 2068 (1948).

7) Chédin, J. et A. Tribot, Mémorial des Services Chimiques de l'Etat, **34,** 278 (1948).

8) Chédin, J. et S. Feneant, C. R. **229,** 115 (1949).

Aus dem Institut für organische Chemie der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem

Einige Beispiele für organische, mit Wirkungsgruppen ausgerüstete Hochpolymere und Permutoide: ihre Herstellung, ihr optisches und reaktives Verhalten*)**)

Von W. Lautsch

unter Mitarbeit von W. Broser, W. Biedermann, U. Döring und H. Zoschke

Mit 11 Abbildungen

(Eingegangen am 5. November 1951)

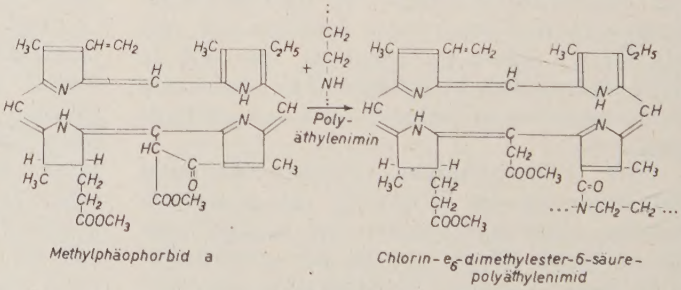
Im Rahmen unserer Arbeiten über Katalysatoren- und Enzymmodelle haben wir uns die Aufgabe gestellt, organische hochpolymere Verbindungen und durch Vernetzung aus ihnen erhältliche Permutoide mit prosthetischen Gruppen aus der Hämin- und Chlorophyllreihe auszustatten. Solche Modell-Untersuchungen sind in Anbetracht der hohen biologischen Bedeutung dieser Körperklasse von besonderem Interesse.

Wir erreichten dieses Ziel auf folgenden Wegen:

1. durch Einführung der betreffenden Wirkungsgruppen in bereits hochpolymere Verbindungen,
2. durch Mischpolymerisation und
3. durch Einbeziehung der prosthetischen Gruppe in den Polykondensationsvorgang.

1. Einführung von Wirkungsgruppen aus der Chlorophyll- und Häminreihe in Polyäthylenimin

In Analogie zu der Beobachtung von H. Fischer und S. Goebel[1]), wonach Methylphäophorbid a mit Ammoniak und Aminen unter Sprengung des isozyklischen Ringes zu den entsprechenden 6-Säureamiden reagiert, erhielten wir bei Umsetzung des Polyäthylenimins mit Methylphäophorbid a das Chlorin-e_6-dimethylester-6-säure-polyäthylenimid:



Formel A

*) Auszug aus dem anläßlich des 12. Internationalen Chemiker-Kongresses vom 10.—13. September 1951 in New York gehaltenen Vortrages, welcher ausführlich in englischer Fassung im „Journal of Polymer Science" zum Abdruck gelangt.

**) Als Vortrag auf der Tagung der Kolloid-Gesellschaft am 29. u. 30. Sept. 1951 beabsichtigt.

[1]) Fischer, H. und S. Goebel, Liebig's Ann. Chem. **524,** 269 (1936).

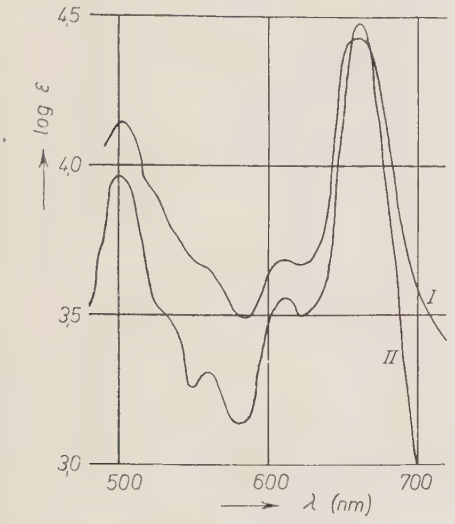


Abb. 1 Absorptionsspektrum von: I = Chlorin-e_6-dimethylester-6-säure-äthylamid; II = Chlorin-e_6-dimethyl-ester-6-säure-polyäthylenimid

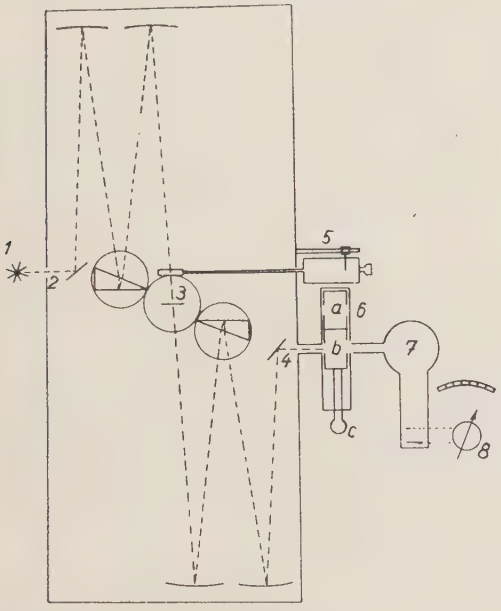


Abb. 2 Versuchsanordung zur Messung der Absorptionsspektra; 1 Lichtquelle, 2 und 4 Umlenkspiegel, 3 Mittelschlitz, 5 Wellenlängentrommel, 6 Schiebekasten für Küvetten: a) leere Küvette; b) Meßküvette, 7 Sekundärelektronenvervielfacherphotozelle, 8 Galvanometer

Die erhaltene Verbindung zeigt die Löslichkeitseigenschaften des Polyäthylenimins, sie löst sich in neutralem, saurem und schwach alkalischem, wäßrigem Milieu.

Das Spektrum des an das Makromolekül gebundenen Farbstoffes (vgl. Kurve II, Abbild. 1) gleicht im Sichtbaren dem Chlorin-e_6 und ist mit dem in analoger Weise hergestellten Chlorin-e_6-dimethylester-6-säure-äthylamid (Kurve I) identisch.

Die Identität des Kurvenverlaufes ist konstitutionsbeweisend für die Bindung der Wirkungsgruppe im Hochpolymeren.

Die Aufnahme der Spektren wurde mit Hilfe folgender Versuchsanordnung durchgeführt[2]).

Das polychromatische Licht der Lichtquelle (1) wird im Doppelmonochromator (2—4) zerlegt. Im Schiebekasten (6) kann wahlweise die Meß- oder die Vergleichsküvette in den Strahlengang des monochromatischen Lichtes gebracht werden. Die durchgelassene Lichtintensität wird mittels der Sekundärelektronenvervielfacherphotozelle (7) und des Galvanometers (8) gemessen.

Die Aufnahme der Spektren des obenerwähnten Chlorin-e_6-dimethylester-6-säure-äthylamids bzw. -polyäthylenimids bei verschiedenem p_H ermöglichte die Zuordnung der verschiedenen Spektraltypen zu denen der freien Base, des einfach und doppelt geladenen Kations, sowie die Ermittlung der Dissoziationskonstanten der Kationensäuren beider Verbindungen, deren Logarithmus die p_H-Werte darstellen[3]). Es ergaben sich bemerkenswerte Unterschiede bei der niedermolekularen Verbindung und derselben als im Hochpolymeren gebundenen Wirkungsgruppe: Die p_H-Werte der einfach geladenen Kationensäure betrugen im ersteren Falle 2,7; im letzteren 3,75.

Auch sonst ergaben sich Unterschiede beim Vergleich der niedermolekularen und hochmolekularen Verbindung: Das Spektrum der einfach geladenen Kationensäure des Chlorin-e_6-dimethylester-6-säureäthylamids (vgl. Kurve I, Abb. 3) zeigt beim Vergleich mit dem der einfach geladenen Kationensäure des Chlorin-e_6-dimethylester-6-säurepolyäthylenimids (Kurve II) eine Rotverschiebung der langwelligen Bande von 632 nm auf 644 nm, während das Spektrum der freien Base und das hier nicht wiedergegebene Spektrum des doppelt geladenen Kations der nieder- und hochmolekularen Verbindung übereinstimmen.

Es ist bekannt, daß in vielen Fällen die Bindung der prosthetischen Gruppe an das Apoferment mit einer Verschiebung des Absorptionsspektrums nach Rot verbunden ist[4]).

[2]) Broser, W. und R. Havemann, Z. f. Naturf., **5a**, 385 (1950).

[3]) Broser, W. und W. Lautsch, Naturw. **38**, 209 (1951); W. Broser und W. Lautsch, Naturw. **38**, 209/10 (1951).

[4]) Warburg, O. und W. Christian, Naturw. **20**, 980 (1932); A. Seybold und K. Egle, Biol. Arch. **41**, 578 (1940); vgl. auch: A. Pirson „Stoffwechsel der Pflanzen" in FIAT Review for German Science, Biologie, **52**, S. 55/56.

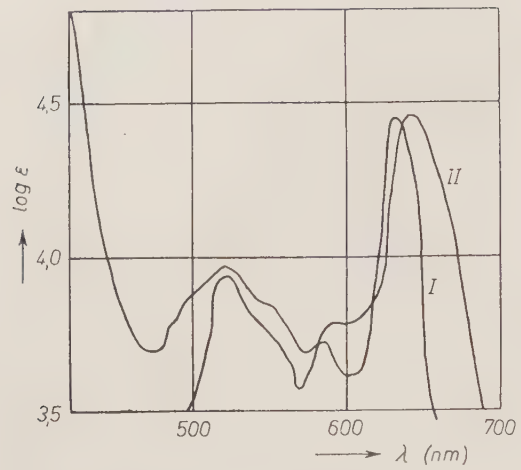
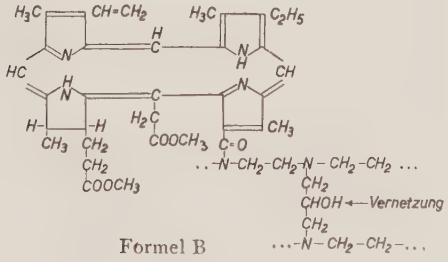


Abb. 3 Absorptionsspektren von: I = Kationensäure[1](+) von Chlorin-e_6-dimethyl ester-6-säure-äthylamid; II = Kationensäure[1](+) von Chlorin-e_6-dimethyl-ester-6-säure-polyäthylenimid

Als Desmo-Enzym-Modell unterwarfen wir das beschriebene Chlorin-e_6-dimethylester-6-säurepolyäthylenimid der Vernetzung mit Epichlorhydrin. Durch Wahl der einzelnen Komponenten im gewünschten Molverhältnis konnte der Gehalt an Wirkungsgruppen (1 prosthetische Gruppe auf 100, 1000 und 10000 Einheiten des Polyäthylenimins), sowie der Vernetzungsgrad und damit die Quellbarkeit in weiten Grenzen variiert werden. Im folgenden schematischen Strukturbild eines solchen Permutoids ist eine derartige Vernetzungsstelle, sowie die prosthetische Gruppe angedeutet.



Formel B

Der Konstitutionsbeweis für die Art der Bindung der prosthetischen Gruppe ist durch Aufnahme eines Absorptionsspektrums naturgemäß unmöglich. Dies konnte jedoch durch Ermittlung des Reflektionsspektrums mit Hilfe der hier wiedergegebenen schematischen Anordnung einer empfindlichen Apparatur gewonnen werden.

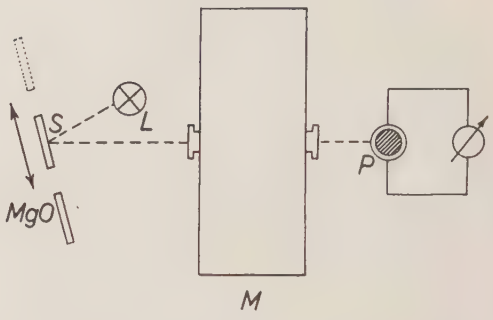


Abb. 4 Apparatur zur Aufnahme von Reflektionsspektren

Das durch Einstrahlung von polychromatischem Licht (der Lichtquelle L) gewonnene diffus reflektierte Licht wird in einem Doppelchromator (M) spektral zerlegt, die Lichtintensität J bei der betreffenden Wellenlänge mit einer Sekundärelektronenvervielfacherphotozelle (P) gemessen. J_0 wurde bei derselben Wellenlänge durch Reflektion an MgO, welches keine selektive Absorption zeigt, gewonnen.

In der folgenden Abb. 5 zeigt Kurve I das Reflektionsspektrum des Permutoids im neutralen, getrockneten Zustand. Kurve II das Absorptionsspektrum des Chlorin-e_6-dimethylester-6-säureäthylamids in Toluol-Pyridin-Lösung.

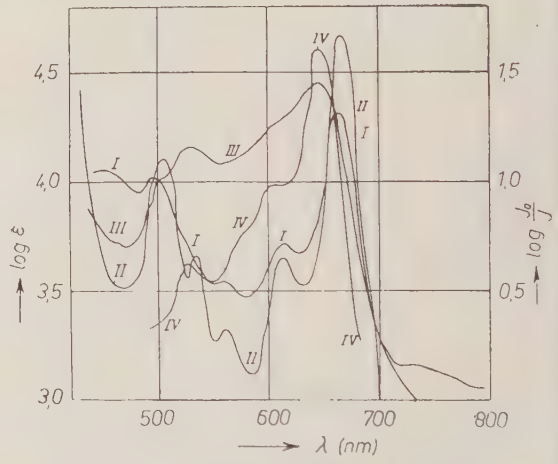
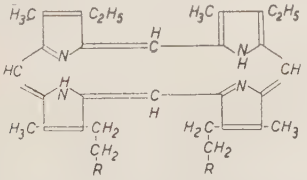


Abb. 5 Reflektions- bzw. Absorptionsspektren von: I = Permutoid (vernetztes Chlorin-e_6-dimethyl-ester-6-säure-polyäthylenimid); II = Chlorin-e_6-dimethyl-ester-6-säure-äthylamid in Toluol-Pyridin; III = Kationensäure[2](+) von I; IV = Kationensäure[2](+) von II

Die Spektra sind bis auf eine geringe Rotverschiebung der Bandenmaxima I und V im Permutoid identisch. Dies ist beweisend für die Bindungsart der prosthetischen Gruppe. Die Wirkungsgruppe vermag auch im Permutoid gebundenen Zustande Protonen unter Bildung der entsprechenden

Kationensäure aufzunehmen, wie sich aus der Übereinstimmung der durch p_H-Verschiebung erhältlichen Spektra der doppelt geladenen Kationensäure des Permutoids (Kurve III, Reflektionsspektrum) mit dem niedermolekular dispers gelösten Amid (Kurve IV, Absorptionsspektrum) zu erkennen gibt.

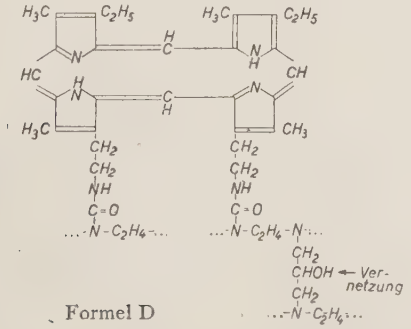
Zur Synthese eines weiteren Fermentmodelles mit einer prosthetischen Gruppe aus der Blutfarbstoffreihe bereiteten wir das Mesoporphyrin-IX-diazid unter Verwendung des von H. Fischer und E. Haarer am Pyrroporphyrin-XV[5]) beschriebenen Verfahrens. Der Mesoporphyrindimethylester (vgl. Formel C, I) wurde in das Säuredihydrazid (II) und letzteres durch Einwirkung von salpetriger Säure in das Mesoporphyrin-IX-diazid (1, 3, 5, 8-Tetramethyl-2,4-diäthyl-porphin-6,7-di (propionsäureazid) (III) übergeführt:



I R = —$COOCH_3$: Mesoporphyrin-IX-dimethylester
II R = —$CONH_2$: Mesoporphyrin-IX-dihydrazid
III R = —CON_3: Mesoporphyrin-IX-diazid
IV R = —NH—CO—$N(C_2H_5)_2$ vgl. Text

Formel C

Durch Umsetzung des schwerlöslichen Diazids mit Polyäthylenimin in sorgfältig, von aktiven Wasserstoff enthaltende Verunreinigungen befreitem Dioxan läßt sich die prosthetische Gruppe entsprechend folgendem Schema in die Polyäthylenimin-Kette einführen, durch anschließende Vernetzung mit Epichlorhydrin erhält man ein Permutoid mit folgendem, schematischem Bau:



Formel D

Je nach dem Gehalt an Wirkungsgruppen ist ein solches Permutoid blaßrosa bis tiefrot (1 prosthetische Gruppe auf 1000 bzw. 100 Äthylenimin-Einheiten). Die prosthetische Gruppe läßt sich weder mit organischen Lösungsmitteln, noch mit verdünnten Säuren oder Alkalien abspalten.

Konstitutionsbeweisend für die Bindungsart der prosthetischen Gruppe ist der Vergleich der Bandenmaxima des Reflektionsspektrums des neutralen, getrockneten Permutoids (Kurve I, Abb. 6) mit dem Absorptionsspektrum des molekular dispers gelösten, der Wirkungsgruppe analog gebauten, niedermolekularen Harnstoff-Derivates (Kurve II; 1, 3, 5, 8-Tetramethyl-2,4-diäthyl-porphin-6,7-di(äthyl-ω-diäthyl-harnstoff); vgl. Formel C. IV).

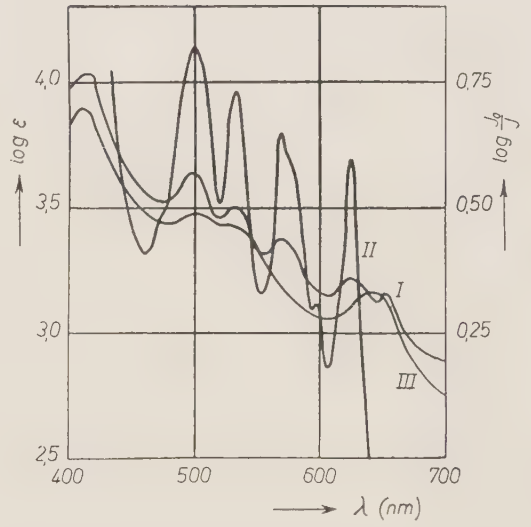


Abb 6 I = Reflektionsspektrum des Permutoids; II = Absorptionsspektrum des Harnstoff-Derivats (vgl. Formel C IV); III = Reflektionsspektrum des Ferrikomplexsalzes von I

Aus wäßrigen Lösungen ihrer Salze bzw. aus polaren, organischen Lösungsmitteln wie Essigsäure vermag die prosthetische Gruppe der permutoiden Verbindung Schwermetall-Ionen, z. B. Eisen-, Kupfer-, Silber- und Kobalt-Kationen in komplexer Bindung aufzunehmen[6]). Mit Ferrosalzen in Gegenwart einer Spur NaCl vollzieht sich unter Farbumschlag die Bildung eines Ferrikomplexsalzes, dessen Reflektionsspektrum Kurve III zeigt.

2. Einführung der Wirkungsgruppen durch Misch-Polymerisation

Auf dem Wege der Einpolymerisierung gelang uns der Einbau von Wirkungsgruppen in Hochpolymere durch die bisher nicht beobachtete Polymerisations- bzw. Einpoly-

[5]) Fischer, H. und E. Haarer, Z. f. physiolog. Chem. **229**, 63 (1934).

[6]) Die Versuche wurden von H. Klaus durchgeführt.

merisationsfähigkeit der Vinylgruppe in 2- bzw. in 2- und 4-Stellung von Derivaten des Chlorophylls bzw. des Hämins.

Unterwirft man ein Gemisch aus Styrol und Methylphäophorbid a bzw. Protoporphyrindibenzylester[7]) im Molverhältnis 10^3-10^5 : 1 der thermischen Mischpolymerisation, so erhält man in Toluol lösliche Harze, welchen selbst mit konzentrierter Salzsäure kein Farbstoff entzogen werden kann.

Das Absorptionsspektrum der statistisch über die Polystyrol-Kette verteilten Wirkungsgruppen ist, ausgehend vom Methylphäophorbid a, vom Typ des Mesophäophorbids a, d. h. der durch Hydrierung der Vinylgruppen zum Äthylrest resultierenden Verbindung. Es ist die durch Ausschaltung des Vinylchromophors regelmäßig zu beobachtende Blauverschiebung eingetreten, wie aus dem Vergleich der Bandenmaxima der Absorptionskurve des Methylphäophorbids a (Kurve I, Abb. 7), des Mesomethylphäophorbids a (Kurve II), sowie der im Makromolekül des Polystyrols gebundenen prosthetischen Gruppe (Kurve III) zu entnehmen ist.

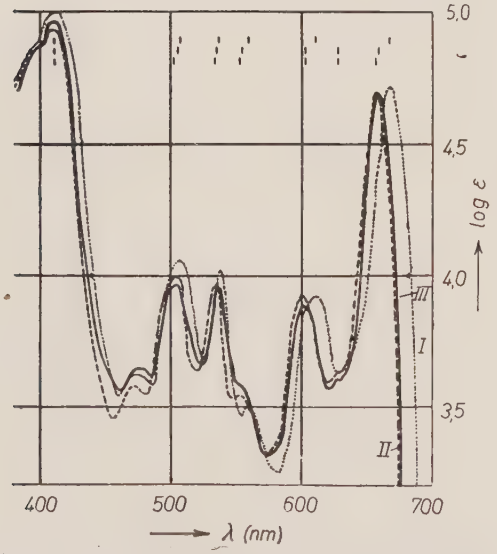
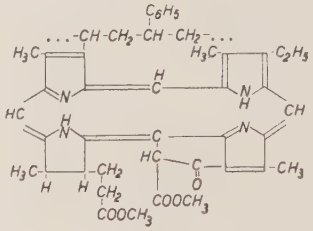


Abb. 7 Absorptionsspektren von: I = Methylphäophorbid a; II = Meso-Methylphäophorbid a; III = Polystyrol mit prosthetischer Gruppe

Die minimale Rotverschiebung der Bandenmaxima des im Makromolekül gebundenen Farbstoffes gegenüber dem molekular dispers gelösten Mesophäophorbid a ist bemerkenswert und kennzeichnend für die Bindung der prosthetischen Gruppe im Makromolekül. (Vgl. Formel E).



Formel E

Analoge Beobachtungen wurden an der durch Einpolymerisation des Protoporphyrindibenzylesters in die Polystyrol-Kette gewonnenen Verbindung gemacht: Die Bandenmaxima der Absorptionsspektren der einpolymerisierten, prosthetischen Gruppe (Kurve III, Abb. 8) zeigen beim Vergleich mit dem Protoporphyrindibenzylester (Kurve I) die erwartete Blauverschiebung.

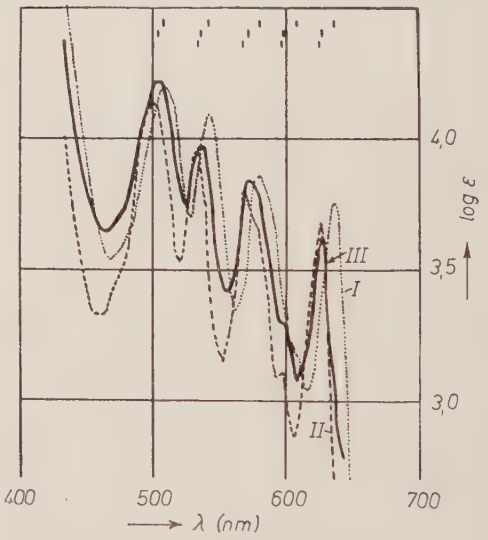
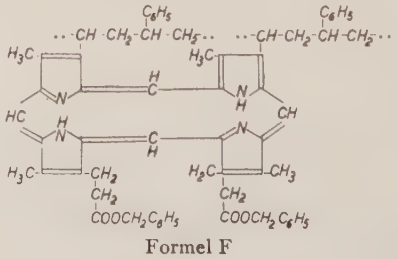


Abb. 8 I = Proto-porphyrin-dibenzylester; II = Mesoporphyrin-IX-dibenzylester; III = Prosthetische Gruppe im Polystyrol

Gegenüber der hydrierten Verbindung, dem Mesoporphyrin-IX (Kurve II) wurde auch hier eine minimale, aber deutliche Rotverschiebung beobachtet. Die prosthetische Gruppe ist deshalb in folgender Weise in die Polystyrolketten eingebaut (Formel F):



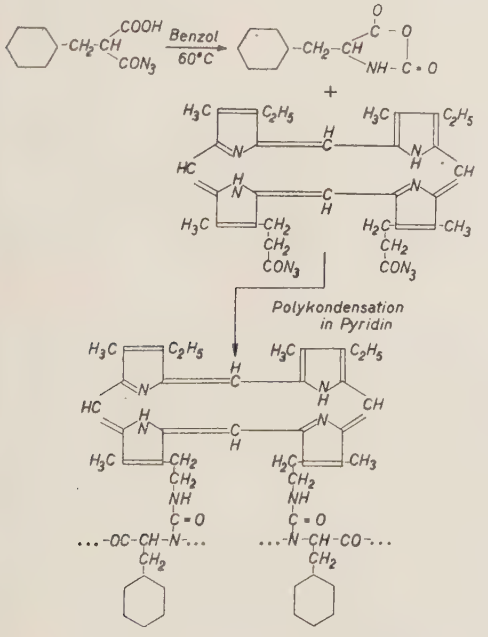
Formel F

[7]) Nach der Phosgen-Methode von H. Fischer und W. Schmidt, Liebig's Ann. Chem. **519**, 244 (1935).

3. Einführung der prosthetischen Gruppe durch Polykondensation

Größeres biologisches Interesse sollten als Fermentmodelle Verbindungen besitzen, deren prosthetische Gruppe an einem Polypeptid haftet. Darüber hinaus schien es von Interesse, solche Verbindungen nach dem drittmöglichen synthetischen Wege, nämlich Einführung der Wirkungsgruppe durch Einbeziehung in den Polykondensationsvorgang, aufzubauen.

Unter Einbeziehung der Arbeiten von Curtius[8]) über die Gewinnung von N-Carbonsäureanhydriden aus den Halbaziden substituierter Malonsäuren, von Leuchs[9]), Wessely[10]), K. H. Meyer[11]), Astbury[12]), Woodward und Schramm[13]) und Bailey[14]) erhielten wir, ausgehend von der Benzylmalonazidsäure durch Behandeln in Benzol bei 60°C das 4-Benzyl-2,5-dioxo-oxazolidin, welches in Gegenwart des schon erwähnten Mesoporphyrin-IX-diazid im wechselnden Molverhältnis in Pyridin polykondensiert wurde.



Formel G

Synthese von Poly-phenylalanin mit Mesoporphyrin-IX-Wirkungsgruppe

Das durch Fällung mit Petroläther aus der Pyridinlösung erhältliche Polykondensationsprodukt stellt je nach der Menge an einkondensiertem Farbstoff ein blaßrosa bis tiefrot gefärbtes Pulver dar. Es zeigt im wesentlichen die Löslichkeitseigenschaften des Polyphenylalanins. Das Absorptionsspektrum eines Präparates mit 1 Wirkungsgruppe auf etwa 150 Polyphenylalanin-Einheiten in Pyridin-Toluol zeigt Abb. 9, Kurve 1; ein Vergleich mit dem Spektrum

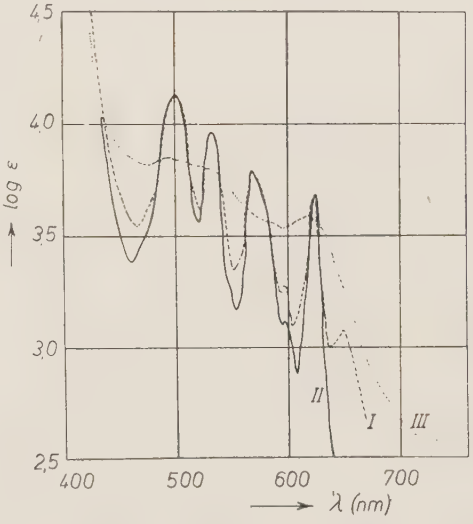


Abb. 9 Absorptionsspektren von: 1 = Polyphenylalanin mit Mesoporphyrin-IX Wirkungsgruppe in Pyridin; 2 = Mesoporphyrin-IX-Harnstoff-Derivat (1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthyl-porphin-6,7-di (äthyl- ω -diäthyl-harnstoff) in Pyridin; 3 = Ferrikomplexsalz von Polyphenylalanin mit Mesoporphyrin-IX Wirkungsgruppe in m-Kresol

des der Wirkungsgruppe analog gebauten, schon erwähnten Mesoporphyrin-IX-Harnstoff-Derivates (1, 3, 5, 8-Tetramethyl-2,4-diäthyl-porphin-6,7-di(äthyl- ω -diäthylharnstoff) zeigt, daß die prosthetische Gruppe als Harnstoff-Derivat am Polypeptid haftet.

Durch Einführung von Eisen wurde die prosthetische Gruppe in den Ferrikomplex übergeführt, das in m-Kresol aufgenommene Absorptionsspektrum zeigt Kurve 3.

4. Katalytische Wirksamkeit von Hochpolymeren mit Wirkungsgruppen aus der Hämin-Reihe

Wir haben die besprochenen Eisenkomplexsalze mit der Mesoporphyrin-IX-Wirkungsgruppe, einmal am vernetzten Polyäthylenimin (vgl. Formel H, R_1) und ein an-

[8]) Curtius, Th. und W. Sieber, Be. dt. Chem. Ges. **55**, 1543 (1922).

[9]) Leuchs, H. und W. Geiger, Be. dt. Chem. Ges. **41**, 1721 (1908).

[10]) Wessely, F. und Mitarbeiter, Z. f. physiolog. Chem. **146**, 72 (1925); **157**, 91 (1926); **159**, 102 (1926).

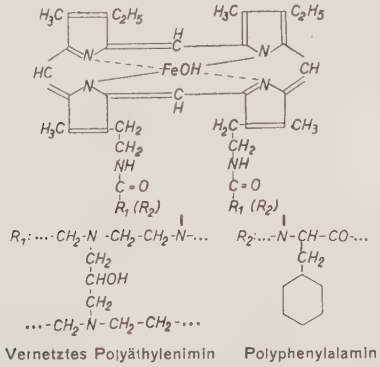
[11]) Meyer, K. H. und Mitarbeiter, Helv. chim. Acta **17**, 1448 (1934).

[12]) Astbury, W. T. und Mitarbeiter, Nature London **162**, 596 (1948).

[13]) Woodward, R. B. und C. H. Schramm, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1551 (1947).

[14]) Bailey, J. M., Nature London **164**, 889 (1949).

deres Mal am Polyphenylalanin (vgl. Formel H, R_2) haftend, auf ihre katalytische Wirksamkeit bei der Sauerstoffübertragung auf Zystein unter Verwendung der von O. Warburg[15]) aufgeklärten Reaktion der Sauerstoffübertragung in Gegenwart von Eisenionen und unter Einbezug der Untersuchungen von D. C. Harison[16]) und H. A. Krebs[17]) mit Hämatin am gleichen System geprüft.



Formel H

Die Messung der Geschwindigkeiten der Sauerstoffübertragung erfolgte in der Warburg-Apparatur mit Quarzgefäßen, das verwendete Zystein, wie auch die Pufferlösungen wurden sorgfältig von Schwermetallverunreinigungen durch Vorbehandlung mit einem Kationen-Austauscher befreit.

Es wurde die Geschwindigkeit der Sauerstoffübertragung durch die prosthetische Gruppe in beiden Fällen untersucht, untereinander verglichen und verglichen mit derjenigen durch Eisenionen und Hämatin in Lösung. Ferner wurde die Hemmung durch Kohlenoxyd geprüft.

Über das Ergebnis dieser Untersuchungen unterrichtet Abb. 10.

Die Kurven 7 und 8 zeigen die Blindwerte zur Vermessung der Präparate, bedingt durch die Spuren noch vorhandener Schwermetallkationen; Kurve 4 die Beschleunigung der Sauerstoffübertragung durch Zugabe von 1 γ Fe^{++}; Kurve 1 die katalytische Wirksamkeit von Polyphenylalanin mit Mesohämin als Wirkungsgruppe in Gegenwart von derselben Eisenion-Menge, die der Kurve 4 entspricht. Die

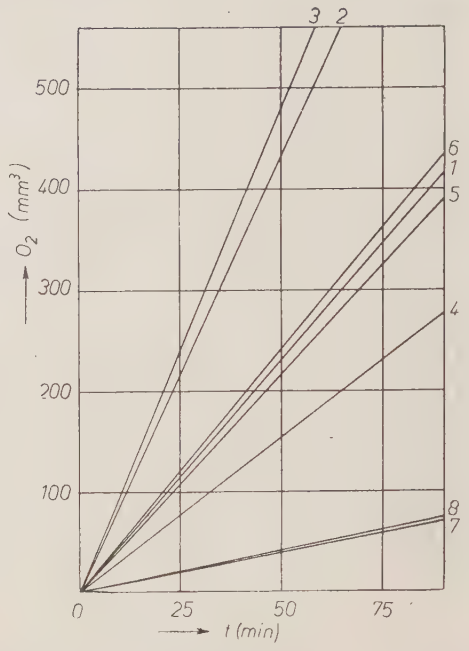


Abb. 10 Die katalytische Wirksamkeit von: 1: Polyphenylalanin mit Mesohämin Wirkungsgruppen ≈ 15 γ Fe + 1 γ Fe^{++}. 2: Polyphenylalanin mit Mesohämin Wirkungsgruppen ≈ 15 γ Fe + 1 γ Fe^{++} + Pyridin; 3: Vernetztes Polyäthylenimin mit Mesohämin Wirkungsgruppen ≈ 15 γ Fe + 1 γ Fe^{++} + Pyridin; 4: 1 γ Fe^{++}; 5: Vernetztes Polyäthylenimin mit Mesohämin Wirkungsgruppen ≈ 15 γ Fe + 1 γ Fe^{++} + Pyridin + CO; 6: Hämatin-IX ≈ 10 γ Fe; 7 und 8: das verwendete Zystein ohne jede weitere Zusätze, gemessen bei 20 00° C. und P_H 7,3 mit 50 mg Zystein in jedem Fall

Übertragungsgeschwindigkeit wird durch Zugabe von Pyridin weiter stark beschleunigt, wie die Kurve 2 zeigt. Dasselbe Ergebnis erhielten wir, wenn die Mesohämin-Wirkungsgruppe am vernetzten Polyäthylenimin haftet, auch in quantitativer Beziehung, wie die Kurve 3 zeigt. Durch Kohlenoxyd tritt wie beim Warburgschen Atmungsferment Hemmung ein, wie der Vergleich der Kurven 3 und 5 zeigt. Die homogene Katalyse in Gegenwart von Hämatin-IX zeigt vergleichsweise Kurve 6.

Die Katalyse in Gegenwart von Eisenionen verläuft nach Warburg[18]) über die Stufe des Ferrozysteins, die heterogene Katalyse durch Polyphenylalanin mit Meso-Hämin-Wirkungsgruppe wäre dann wie folgt zu formulieren:

O_2 → Polyphenylalanin mit Mesohämin-Wirkungsgruppe → Ferrozystein → Zystein

Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist: Die am vernetzten Polyäthylenimin bzw. am Polyphenylalanin haftende Mesohämin-Wirkungsgruppe katalysiert die Sauerstoffüber-

[15]) Warburg, O. und S. Sakuma, Pflüger's Arch. ges. Physiol. Menschen, Tiere **200**, 203—6 (1923); S. Sakuma, Biochem. Z. **142**, 68 (1923); vgl. auch: O. Warburg, „Schwermetalle als Wirkungsgruppen von Fermenten" (Berlin 1946).

[16]) Harrison, D. C., Biochem. J. **18**, 1009 (1924).

[17]) Krebs, H. A., Biochem. Z. **204**, 322 (1929).

[18]) Warburg, O., „Schwermetalle als Wirkungsgruppen von Fermenten" (Berlin 1946).

tragung auf Zystein. Diese Katalyse kann durch Pyridin beschleunigt, durch Kohlenoxyd gehemmt werden. Die Fermentmodelle verhalten sich hinsichtlich ihrer sauerstoffübertragenden Wirkung wie das Hämin-Modell.

Im Hinblick auf die Wertigkeit des komplexgebundenen Eisens von Hämatin in Lösung und der Mesohämin-Wirkungsgruppe im hochpolymergebundenen Zustand ergaben sich bemerkenswerte Unterschiede beim Zusatz von Pyridin: während das Eisen im gelösten Hämatin vorwiegend in der dreiwertigen Form vorliegt, zeigt das in der prosthetischen Gruppe komplexgebundene Eisen zum überwiegenden Teil Zweiwertigkeit, visuell bereits erkennbar

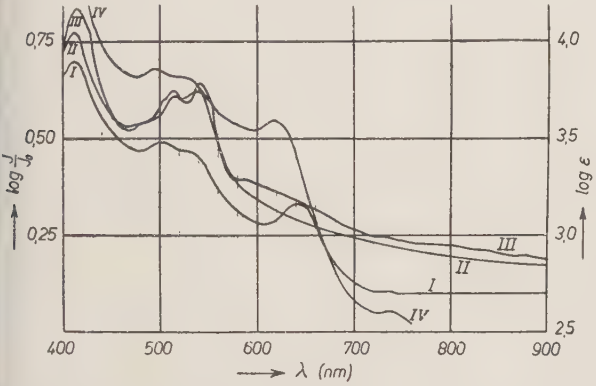


Abb. 11 Reflektions- bzw. Absorptionsspektren von: I = vernetztem Polyäthylenimin mit Mesohämin Wirkungsgruppen, trocken, Ferrikomplex; II = wie I, mit Pyridin behandelt (Hämochromogen); III = wie I, mit Pyridin und Hydrazin behandelt (Hämochromogen); IV = Polyphenylalanin mit Mesohamin Wirkungsgruppe (Ferrikomplex)

am sofortigen Farbumschlag nach Rot. Wie die Abb. 11 zeigt, bildet sich auf Zusatz von Pyridin sowohl im Falle des am vernetzten Polyäthylenimin wie am Polyphenylalanin haftenden Mesohämins das Hämochromogen (Kurve II), das Spektrum ist identisch mit dem durch Zusatz von Pyridin und Hydrazin erhältlichen Hämochromogen-Spektrum, wie der Vergleich der Kurven II mit III ergibt.

Ein Vergleich der Spektren des am vernetzten Polyäthylenimin haftenden Mesohämins mit dem des im Polyphenylalanin gebundenen Mesohämins zeigt weitgehende Identität der Bandenmaxima bis auf die Rotbande, deren Maximum eine starke Verschiebung von etwa 20 nm aufweist.

Zusammenfassung

Es wird die Herstellung von Hochpolymeren und Permutoiden mit Wirkungsgruppen aus der Chlorophyll- und Hämin-Reihe besprochen, welche durch Einführung der betreffenden Wirkungsgruppen in bereits hochpolymere Verbindungen, durch Mischpolymerisation und durch Einbeziehung der prosthetischen Gruppe in den Polykondensationsvorgang gewonnen werden. Es wird berichtet über die optischen Eigenschaften der mit den Wirkungsgruppen ausgerüsteten hochmolekularen Verbindungen und über bemerkenswerte Unterschiede bei den niedermolekularen Verbindungen im gelösten Zustande und denselben als im Hochpolymeren gebundenen Wirkungsgruppen. Die zur Aufnahme von Absorptions- und Reflektionsspektren entwickelten Apparaturen werden beschrieben.

Schließlich wird die katalytische Wirksamkeit der mit Wirkungsgruppen aus der Häminreihe ausgerüsteten Hochpolymeren geprüft.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt

Thermodynamisch stabile Assoziationskolloide*)

Von J. Stauff

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 9. November 1951)

In einer früheren Arbeit[1]) wurde aus statistisch-thermodynamischen Überlegungen der Schluß gezogen, daß kolloide Systeme unter normalen Bedingungen thermodynamisch instabil sein müßten und ihre Existenz eigentlich nur dem Vorhandensein von Hemmungen zu verdanken ist. Nun sind bei den meisten bekannten kolloiden Systemen die „Bedingungen" gerade nicht normal, vielmehr hängt die Tatsache ihrer Existenz irgendwie mit einer außergewöhnlichen Anordnung ihrer atomaren Bausteine zusammen. Es wäre nun interessant zu wissen, ob vom thermodynamischen Standpunkt überhaupt die Möglichkeit für die Existenz von in diesem Sinne stabilen kolloiden Systemen besteht, und welche Vorausetzungen gegebenenfalls dafür erfüllt sein müssen. Einen Weg dahin weist die Interpretation der mittleren chemischen Potentiale der kolloiden Partikeln, wie sie bereits früher abgeleitet wurden[1]).

*) Vorgetragen auf der Tagung der Kolloid-Gesellschaft am 29. und 30. September 1951.

[1]) Stauff, J. Kolloid-Z. 118, 73 (1950).

Das mittlere chemische Potential eines kolloiden Systems, bei dem sich Teilchen einer Substanz 1 im Dispersionsmittel 2 befinden, lautet:

$$\mu_j = \frac{1}{j}\sum_j \mu_j = (RT/j)\ ln\, x_j + (\omega/j)\,(\mu_\omega - \mu_0) + \mu_0 - (RT/j)\,(\tfrac{3}{2} ln\, j - 1) \qquad (1)$$

μ_j: Chemisches Potential eines Teilchens mit j unabhängigen Molekülen
j: Molekülzahl pro Teilchen
x_j: Teilchenmolenbruch
ω: Zahl der Moleküle in der Grenzschicht des Teilchens
μ_ω: Chemisches Potential eines unabhängigen Moleküls in der Grenzschicht des Teilchens
μ_0: Chemisches Potential des Moleküls im reinen Zustand.

Unter sogenannten „normalen Bedingungen" ist der Ausdruck $\mu_\omega - \mu_0$, oder was auf dasselbe hinausläuft, die Grenzflächenarbeit positiv. Hierfür ist im ganzen Gebiet zwischen $j = 1$ und $j = \infty$ das mittlere Potential μ_j größer als μ_0, d. h. das kolloide System ist instabil und würde bei Abwesenheit von Hemmungen sich selbst überlassen, schließlich in makroskopischen Bodenkörper und gesättigte Lösung zerfallen.

Damit ein kolloides System bei irgend einer Teilchengröße gegenüber Bodenkörper und molekularer Lösung überhaupt stabil sein kann, muß sein mittleres chemisches Potential auf alle Fälle kleiner sein als das der Lösung und des Bodenkörpers. Bezeichnet der Index 1 die Substanz, die dispergiert werden soll, der Index 2 das Dispersions- bzw. Lösungsmittel, so soll w_{11} die Wechselwirkungsenergie zwischen den Molekülen 1 und w_{12} die zwischen den Molekülen 1 und 2 bedeuten[2]). Ist $w_{12} > w_{11}$, so sind die Substanzen nicht in allen Verhältnissen mischbar. Ist hingegen $w_{12} < w_{11}$ (und $w_{12} < w_{22}$), so kann dies der Fall sein. Betrachtet man ein System, das in allen Verhältnissen mischbar sein soll, so ist $\mu_1 - \mu_0$ negativ, d. h. das chemische Potential der molekularen Mischung ist kleiner als das der reinen Stoffe. Der Ausdruck $\mu_\omega - \mu_0$ wird aber auch negativ sein, denn bei der Bildung einer Grenze zwischen der Phase 1 und 2 können Teile der Moleküle 1 mit Teilen der Moleküle 2 in Wechselwirkung treten, dadurch wird ein Teil der Energie w_{12} frei (eine hypothetische Grenzflächenspannung wäre dann negativ), so daß das chemische Potential des Moleküls in der Grenzfläche kleiner als das der reinen Phase μ_0 wird. Da nach Überlegungen, die Stefan[3]) angestellt hat und die dem gleichen Vorgang entsprechen, die Grenzflächenarbeit ein Teil der gesamten Verdampfungs- oder Auflösungsarbeit ist, so ist ohne weiteres verständlich, daß μ_ω einen Teil des Potentials μ_1 betragen, daß aber das Vorzeichen in beiden Fällen gleich sein muß. Wenn $\mu_1 - \mu_0 > 0$ ist auch $\mu_\omega - \mu_0 > 0$ und umgekehrt (exakt ausgedrückt $0 < (\mu_\omega - \mu_0)/(\mu_1 - \mu_0) < 1$).

Will man Gl. 1 für den Fall $\mu_\omega - \mu_0 < 0$ darstellen und betrachtet ein System mit einer konstanten Molekülzahl N, das durch Unterteilung in immer kleinere Teilchen dispergiert wird, so wird $x_j = (N/j)/N_2$, wenn das Volumen der als Dispersionsmittel wirkenden zweiten Phase groß genug ist.

Die Abb. 1 zeigt den Verlauf von μ_j in Abhängigkeit von j. In diesem Fall hat zwar jeder disperse Zustand ein geringeres chemisches Potential als das der makroskopischen reinen Phase 1, die molekulare Zerteilung hat aber das geringste Potential.

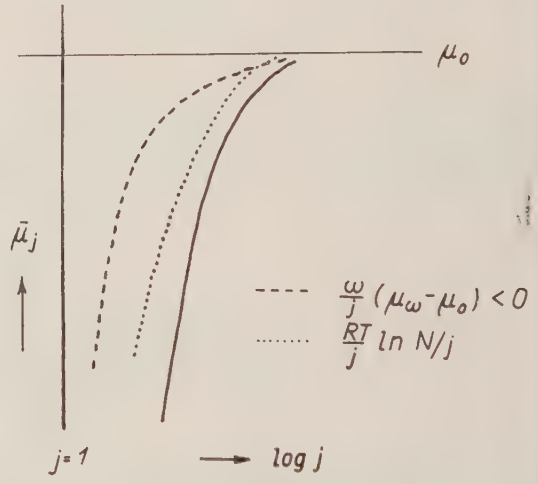


Abb. 1. Mittleres chemisches Potential eines Systems in Abhängigkeit von j für $\mu_1 - \mu_0 < \mu_\omega - \mu_0 < 0$

Im Gleichgewicht wird sich das System also in molekularer Zerteilung befinden. Irgendwelche Grenzflächen sind in diesem Falle nicht existenzfähig, sie lösen sich entsprechend dem Energiegefälle einfach auf.

Dieser Fall einer Mischung aus zwei Bestandteilen liefert somit kein thermodynamisch existenzfähige kolloides System, da

[2]) Wechselwirkungsenergie ist der Gewinn an potentieller Energie bei Eintreten der Wechselwirkung zwischen den fraglichen Molekülen.

[3]) Stefan, J., Wied. Ann. **29**, 655 (1886).

die Lage ihrer chemischen Potentiale nicht den eingangs gestellten Forderungen entspricht. Dies steht mit den Erfahrungen durchaus im Einklang.

Nun gibt es Moleküle organischen Ursprungs, die eine Besonderheit zeigen. Von ihnen gehen mehrere Arten von zwischenmolekularen Kräften aus, deren Quellen räumlich voneinander getrennt sind. Als markanteste Vertreter dieser Klasse sind die Paraffinkettensalze oder Paraffinkettenpolyglykole zu nennen, bei denen ein Teil des Moleküls Dispersionskräften zugänglich ist, während der andere Teil elektrostatische Wechselwirkungen auslöst, bzw. zur Bildung von Wasserstoffbindungen fähig ist. Bringt man derartige Substanzen mit einem Lösungsmittel zusammen, so tritt je nach der Art des Lösungsmittels ein Teil des Moleküls in energetische Wechselwirkung mit den Lösungsmittelmolekülen, z. B. können fettsaure Salze in Wasser hydratisieren (Coulombsche Wirkung) und mit öligen Lösungsmitteln (obwohl erst bei höherer Temperatur) durch ihre Dispersionskräfte solvatisieren. Die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen untereinander werden dadurch nur zum Teil gestört, es bleiben immer Molekülteile übrig, deren gegenseitige Kräfte sich auch dann noch auswirken können. Diese Teile sind für die Assoziation verantwortlich. Es gibt also hier immer zwei Arten von Wechselwirkungen in Bezug auf das Lösungsmittel, eine, die der Solvatation und eine, die der Assoziation entspricht. Welcher Teil solvatisiert und welcher assoziiert, bestimmt das Lösungsmittel*).

Wird ein Molekül betrachtet, das solche zwei verschiedenen Bezirke X u. Y besitzt — etwa ein Paraffinkettensalz, bei dem X der Ionengruppe und Y dem Paraffinrest entspricht —, so sind w_x und w_y die beiden Arten von Wechselwirkungsenergien, die vom betrachteten Molekül ausgehen. Ist $w_{x12} > w_{y12}$, solvatisiert der Teil X und umgekehrt. Wenn nun $w_{y11} > w_{y12}$ und $w_{x12} > w_{x11}$ ist, so wird der Y-Teil des Moleküls zur Assoziation geneigt sein, während der X-Teil solvatisieren wird.

Das chemische Potential μ_{10} einer molekularen Auflösung im Standardzustand ($\ln x_1 = 0$) des Moleküls 1 in einem Lösungsmittel 2 ist für den Fall

$$w_{x11} + w_{y11} > w_{x12} + w_{y12}$$

größer als das Potential μ_0 der reinen Phase 1. Es tritt also keine vollständige Mischbarkeit ein, wie es der Fall wäre, wenn

$$w_{x11} + w_{y11} < w_{x12} + w_{y12}$$

sein würde[4]).

Betrachten wir jetzt das chemische Potential μ_ω eines Moleküls 1 in der Grenzfläche zwischen der Phase 1 und 2. Es ist seit den Arbeiten von Langmuir[5]) als sicher anzunehmen, daß sich in der Grenzfläche derjenige Teil des Moleküls 1 der Phase 2 zuwendet, bei dessen Berührung mit den Molekülen 2 die meiste Wechselwirkungsenergie frei wird. Nun kann der Fall eintreten, daß diese Solvatation eines Molekülteils in der Grenzfläche einen größeren Energiebetrag frei macht, als zur Überwindung der Wechselwirkungsenergie dieser Molekülteile untereinander notwendig ist. Wenn X der solvatisierende Teil ist, muß also $w_{x12} > w_{x11}$ sein. Da die Entropieänderung bei der Grenzflächenbildung praktisch geringfügig ist[1]), wird die Wechselwirkungsenergie w_{x12} bestimmend für das chemische Potential sein. Durch den frei werdenden Überschuß der Solvatationsenergie muß demnach das Potential der Moleküle in der Grenzfläche kleiner sein als das in der reinen Phase, und es muß gelten

$$\mu_\omega - \mu_0 < 0.$$

Die 2 Arten der Wechselwirkungen am Molekül lassen sich etwa durch die Summen zweier Strecken, wie in Abb. 2, darstellen.

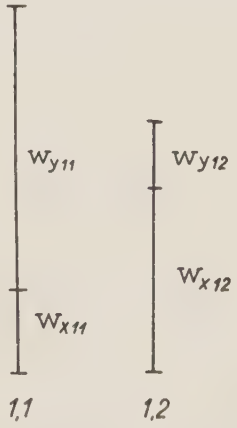


Abb. 2 Schema der Größe der Wechselwirkungsenergien bei Assoziationskolloiden

*) Bei niederen Fettsäuren, Alkoholen usw. ist der solvatisierende u. U. auch der assoziierende Teil.

[4]) Bei der vorliegenden Betrachtung kann der Temperaturkoeffizient der Wechselwirkungsenergie vernachlässigt werden und diese proportional dem chemischen Potential gesetzt werden.

[5]) Langmuir, I., J. Chem. Phys. **1**, 769 (1933).

Die Längenverhältnisse der Strecken können in mannigfaltigster Weise variiert gedacht werden. Hier ist der Fall besonders wichtig, daß die Strecke 1,1 größer ist als die Strecke 1,2 (unvollständige Mischbarkeit). Dann ist nämlich $\mu_{01} > \mu_0$ bzw. $\mu_{01} - \mu_0 > 0$. Ist der Abschnitt w_{x12} größer als w_{x11}, dann ist $\mu_\omega < \mu_0$ bzw. $\mu_\omega - \mu_0 < 0$. Die Stefansche Regel ist somit hier nicht mehr anwendbar, denn bei der Grenzflächenbildung kann Arbeit gewonnen werden (hypothetische Grenzflächenspannung < 0), während bei molekularer Auflösung Arbeit geleistet werden muß (begrenzte Mischbarkeit).

Aus diesen Verhältnissen folgt nun auch, daß die Grenzflächenarbeit $\mu_\omega - \mu_0$ vom Krümmungsradius der Grenzflächen und damit von der Größe des Phasenbereichs, d. h. von der Teilchengröße abhängig sein muß. Dies ist auf folgende Weise einzusehen. Mit kleiner werdenden Partikeln wird das Verhältnis der Zahl der in der Grenzschicht befindlichen Moleküle ω zu der Gesamtzahl der Moleküle pro Partikel immer größer bis schließlich das Teilchen nur noch aus „Grenzschichtmolekülen" besteht. In diesem Zustand stehen alle Moleküle des Teilchens mit den Lösungsmittelmolekülen in Berührung. (Es ist dann $\omega/j = 1$). Bei weiterer Verkleinerung des Teilchens — aber auch schon vorher — müssen nun immer größere Bezirke der Grenzschichtmoleküle mit dem Lösungsmittel in Berührung gebracht werden, es kommen dann auch die Y-Bezirke an die Reihe, für die $w_{y11} > w_y$ gilt, wobei also Arbeit aufzuwenden ist. Dieser Arbeitsaufwand muß schließlich einmal so groß werden, daß der durch die Solvatation verursachte Gewinn kompensiert und sogar überkompensiert wird, bis die Aufteilung der Substanz beim Einzelmolekül angelangt ist.

Diesen Vorgang veranschaulicht Abb. 3, auf welcher μ_ω in Abhängigkeit von j rein schematisch dargestellt ist. Bei großen j ist $\mu_\omega < 0$ wie angegeben, μ_{10} ist größer als 0, da μ_ω aber einmal irgendwie in μ_{10} übergehen muß — das ist ja der Sinn der Dispergierung —, muß die Funktion von Werten $< \mu_0$ zu Werten $> \mu_0$ gelangen.

Wie der Verlauf im einzelnen ist, bleibt für diese Betrachtungen völlig belanglos. Es ist möglich und wahrscheinlich, daß die Funktion jeweils bei der Wegnahme eines Moleküls aus dem Teilchen einen Sprung macht, also unstetig verläuft.

Um es noch einmal zusammenfassend klarzustellen: Übergang vom Phaseninnern zur Grenzfläche: Arbeitsgewinn, Übergang von Grenzfläche zu gelöstem Einzelmolekül: Arbeitsaufwand. Letzterer muß unabhängig vom Weg sein, er muß also auch aufgebracht werden, wenn das Molekül aus der Grenzschicht durch fortschreitende Teilung der Phase in Lösung gebracht wird.

Benutzt man eine Funktion für μ_ω, die den in Abb. 3 gezeigten prinzipiellen Verlauf nimmt, und bildet damit wieder die mittleren chemischen Potentiale nach Gl. 1, so erhält man die in Abb. 4 gezeichnete Kurve. Diese weist ein Minimum auf und erfüllt die eingangs gestellte Forderung,

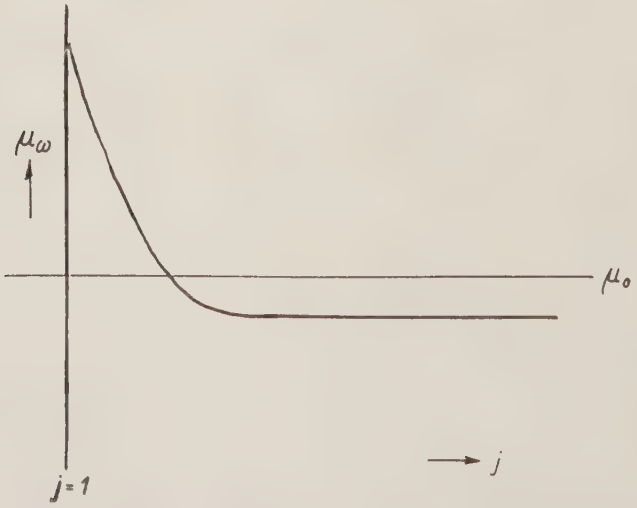


Abb. 3 Schematischer Verlauf von μ_ω in Abhängigkeit von j bei Assoziationskolloiden. (Erklärung im Text)

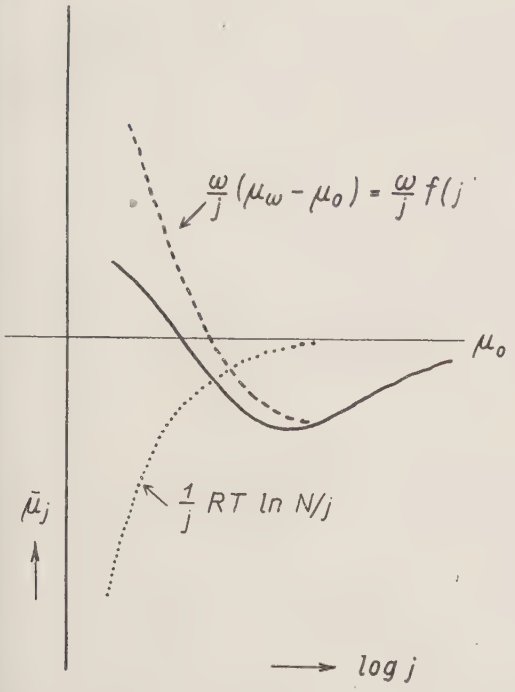


Abb. 4. Mittleres chemisches Potential eines Systems in Abhängigkeit von j für μ_ω entsprechend Abb. 3 ($\omega/j = fj^{-1/3}$)

daß ein thermodynamisch stabiles kolloides System ein geringeres Potential als das der makroskopischen reinen Phase und der molekularen Lösung haben muß.

Moleküle mit zweierlei Wechselwirkungsbereichen erfüllen die oben gestellten Bedingungen, sie besitzen also bei einer bestimmten Teilchengröße ein Minimum ihrer mittleren chemischen Potentiale. Eine solche Substanz, mit einem entsprechenden Lösungsmittel zusammengebracht, muß dann von selbst Partikeln einer Größe ausbilden, bei welcher die freie Energie ein Minimum besitzt.

Man kann sich das etwa so vorstellen, daß die Substanz wegen des damit verbundenen Energiegewinns bestrebt sein wird, möglichst viel „Grenzfläche" zu bilden, bis sich schließlich alle Moleküle in der Grenzschicht befinden. Der mögliche Gewinn an Verdünnungsarbeit (Entropiegewinn) sorgt dafür, daß sich nicht etwa ein einziger Film oder Faden ausbildet, sondern eine möglichst große Anzahl von einzelnen Teilchen. Einer weiteren Verkleinerung der Teilchen wird dadurch Widerstand entgegengesetzt, daß von nun an Arbeit gegen die assoziierenden Kräfte geleistet werden muß. Im Gleichgewicht ist somit eine bestimmte Teilchengröße besonders bevorzugt.

Die Form des Minimums hängt außer von geometrischen Gründen, die das Verhältnis ω/j bestimmen, von den besonderen Verhältnissen der Wechselwirkungsenergien sowie der Molekül- und Partikelstruktur ab und soll hier nicht weiter diskutiert werden.

Das Auftreten des Minimums bedeutet somit, daß ein weitgehend homodisperses System bestehen sollte, was durch Messungen von Hartley und Runnicles[6]) und neuerdings wieder durch Debye[7]) bei Aggregaten von Paraffinkettensalzen in bestimmten Konzentrationsbereichen erwiesen wurde. Dies bereitete bisher gewisse Erklärungsschwierigkeiten, denn es ist von vornherein nicht einzusehen, warum nur ein Assoziat aus einer bestimmten Zahl von Einzelmolekülen auftritt, da doch das Hinzunehmen oder Wegnehmen eines Moküls zum, bzw. vom Assoziat einen gleichartig wiederholbaren Schritt darzustellen scheint. So kommen z. B. K. H. Meyer und v. der Wyk[8]) zu einer Größenverteilung der Partikeln, bei der sich durchaus nicht eine einzige Teilchengröße besonders hervorhebt. Mit solchen Systemen lassen sich die einfachen Ansätze des Massenwirkungsgesetzes für das Gleichgewicht zwischen Einzelmolekül und Assoziat nicht benutzen. Die Anwendung ist nur bei der Bevorzugung einer einzigen Teilchengröße zu rechtfertigen, die sich theoretisch auf die hier aufgezeigte Weise begründen läßt.

Die sogenannte kritische Konzentration c_k, die bei Paraffinkettensalzen beobachtet wird (vgl. dazu Hartley)[9]), muß ein allgemeines Kriterium für das Auftreten thermodynamisch stabiler Assoziationskolloide sein. c_k läßt sich aus Gl. 1 wie folgt angeben:

$$j A_1 \rightleftharpoons A_j$$

ist die Reaktionsgleichung. Da bei Gleichgewicht die chemischen Potentiale der Reaktionsteilnehmer gleich sind, folgt

$$j\mu_1 = \mu_j \qquad (2)$$

Da $\mu_1 = \mu_{01} + RT \ln x_1$ ist, erhalten wir mit Gl. 1

$$ln(x_1^j/x_j) = j(\mu_0 - \mu_{01})/RT + \omega(\mu_\omega - \mu_0)/RT - (3/2) \ln j - 1 = \varphi \qquad (3)$$

[6]) Hartley, G. S. und D. F. Runnicles, Proc. Roy. Soc. Lond. A **168**, 420 (1938).
[7]) Debye, P., Ann. N. Y. Acad. Sci. **51**, 575 (1949).
[8]) Meyer, K. H. und A. J. A. van der Wyk, Helv. Chim. Acta. **20**, 1321 (1937).
[9]) Hartley, G. S., Aquous Solutions of Paraffin Chain Salts (Paris 1938).

Beschränken wir uns auf große Verdünnungen der Gesamtkonzentration c, so ist

$$x_1 = c_1;\ x_j = (1/j)\,(c - c_1)$$

und es ergibt sich

$$c_1^j/(1/j)\,(c - c_1) = e^{\varphi}$$

daraus errechnet sich

$$c_1 = \left(c_j/j\right)^{1/j} e^{-\varphi/j} = c_k$$

Da die Größe $(c_j/j)^{1/j}$ bei etwas größeren j praktisch den Wert 1 annimmt, resultiert für c_1 im Gleichgewicht ein konstanter Wert $e^{-\varphi/j}$, was in früheren Arbeiten mehrfach experimentell erwiesen wurde[10]).

Für die oben entwickelte Theorie ergibt sich nun hieraus wenigstens qualitativ ein interessanter Anhaltspunkt. Der erste Summand der Funktion φ (Gl. 3) stellt den natürlichen Logarithmus der Löslichkeit der Einzelmoleküle der betreffenden Substanz dar. Aggregate dürfen nur dann auftreten, wenn $\mu_\omega - \mu_0$ negativ ist, d. h. $|\varphi/j|$ muß größer sein als der natürliche Logarithmus der Löslichkeit.

$e^{-\varphi/j}$ bzw. c_k muß also kleiner sein als die Sättigungskonzentration der Einzelmoleküle bei der entsprechenden Temperatur. Aus der früher aufgenommenen Löslichkeitskurve des Na-Palmitats[10]) ergibt sich, daß dies tatsächlich zutrifft. So ist bei 45° der Wert von $e^{\mu_{10}-\mu_0} = 0{,}0033$, während c_k den Wert 0,0027 besitzt. Der Kernpunkt der Theorie scheint demnach in keinem Widerspruch zum Experiment zu stehen.

Interessant ist, daß die Theorie auch die Existenz verschieden großer Teilchenarten zuläßt. Verläuft z. B. die Funktion $\omega/j\,(\mu_\omega - \mu_0)$ derart, daß ihr linker Ast bereits bei solchen Teilchengrößen ansteigt, bei denen der Einfluß von $(RT/j)\ln x_j$ noch nicht merklich ist, so ergibt sich ein Minimum bei größeren j. Da $(RT/j)\ln x_j$ dann plötzlich sehr rasch abfällt, besteht die Möglichkeit, daß bei kleineren j ein zweites Minimum auftritt.

Die in Paraffinkettensalzlösungen beobachteten größeren Aggregate bei höheren Konzentrationen und bei Salzzusätzen erklären sich zwanglos dadurch, daß $\mu_\omega - \mu_0$ konzentrationsabhängig sein muß. Insbesondere bei solchen Substanzen, bei welchen die Solvatationsenergie von elektrostatischen Wechselwirkungen herrührt, beeinflußt die Ionenstärke das Potential der Moleküle bzw. Ionen in der Grenzschicht. Eine Verkleinerung des absoluten Betrages $|\mu_\omega - \mu_0|$ äußert sich in einer Verschiebung des Minimums nach größeren Werten von j.

Aus allem scheint hervorzugehen, daß die thermodynamisch stabilen Assoziationskolloide mit dem gleichen Recht als kolloide Substanzen anzusprechen sind wie etwa die Makromoleküle. Während bei letzteren Hauptvalenzkräfte für die kolloiden Eigenschaften verantwortlich sind, kommt es bei den ersteren durch Wechselwirkungen der Nebenvalenzen zur Ausbildung kolloider Partikeln.

Der kolloide Zustand erweist sich somit zwar wieder als etwas Besonderes. Die Kenntnis der großen Mannigfaltigkeit der molekularen Wechselwirkungen erlaubt es aber schließlich doch, die Besonderheiten auf gewohnte Anschauungen der physikalischen Chemie zurückzuführen.

[10]) Stauff, J., Z. phys. Chem. (A). **185**, 45 (1939).

Zusammenfassung

Die Möglichkeit für die Existenz thermodynamisch stabiler Assoziationskolloide ergibt sich nur dann, wenn in ein und demselben Molekül zwei räumlich getrennte Bereiche mit verschiedenen intermolekularen Wechselwirkungen auftreten. Wenn die Größen dieser Wechselwirkungen bestimmte Bedingungen erfüllen, kann es zur Ausbildung eines Energieminimums bei einer Teilchengröße kommen. Solche Assoziationskolloide können dann wie die Makromoleküle als kolloide Substanzen angesehen werden, nur sind hier die verantwortlichen Kräfte in besonders abgestimmten Nebenvalenzen zu suchen.

Das Gleichgewicht zwischen der Teilchengröße minimaler Energie und Einzelmolekülen ergibt die bekannte kritische Konzentration als Funktion der chemischen Potentiale der Reaktionsteilnehmer.

Diskussionsbemerkungen:

Jenckel (Aachen). Wenn ich recht verstanden habe, kommt die Stabilisierung dadurch zustande, daß ein Molekül z. B. mit seinem y-Teil im wesentlichen gleichzeitig dem Kern und der Außenhaut angehört. Das ist doch nur möglich, wenn größenordnungsmäßig die Länge des Moleküls und der Durchmesser des stabilen Teilchens gleich sind. Ist das richtig und entspricht es der experimentellen Erfahrung?

J. L. v. Eichborn (Karlsruhe). Da ich bereits früher (Kolloid-Z. **107**, 122 (1944)) auf die Frage stieß, wieweit der Phasenbegriff auf die sogenannte „Grenzflächenphase" anzuwenden sei, halte ich das Vorgehen des Herrn Vortragenden für äußerst bemerkenswert in Hinsicht auf die von Wo. Ostwald in einer seiner letzten größeren Abhandlungen (Kolloid-Z. **100**, 2 (1942)) aufgeworfenen Kritik. Es handelte sich dort bei ihm insbesondere um den Phasenbegriff der Metallkundler, welche z. B. bei noch so stark dispergierten besonderen Mischkristallarten oder innermetallischen Verbindungen von „dispersen Phasen" usw. sprechen, wogegen Wo. Ostwald anscheinend nicht mit Unrecht die grundsätzliche Bemerkung von W. Gibbs anführte, daß die Grenzfläche der homogenen Phasen immer verhältnismäßig klein gegenüber ihren Volumen sein müsse, wenn man ihnen eindeutige thermodynamische Zustandsgrößen und deren Ableitungen nach Zustandsvariablen zuschreiben wolle.

So ist doch i. a. das Operieren mit „Chemischen Potentialen", definiert als ${}_I\mu_A = \partial F / \partial n_A$ der Freien Energie F_I einer Phase I nach der Molmenge n_A der Molekelart A, eigentlich an die Vorstellung geknüpft, daß ${}_I\mu_A$ unabhängig von der Änderung der Molmenge ist, d. h. sofern ${}_I\mu_A$ nicht verschwindend klein ist, daß diese Änderung dn_A klein gegenüber der Gesamtmenge n_A in I ist. Andernfalls müßte man wohl „differentielle Chemische Potentiale" unterscheiden von „integralen" Werten, ähnlich wie z. B. „differentielle Lösungswärmen" von „integralen". Oder, um an ein anderes Beispiel mathematisch ähnlicher Art zu erinnern: Ebensowenig wie es nicht immer zulässig ist, die magnetische Induktion B eines eisenhaltigen Elektromagnetflusses mit Hilfe eines Proportionalitätsfaktors μ = Permeabilität aus der Erregung (magnetische Feldstärke) H zu errechnen, nämlich dann nicht, wenn diese nicht erheblich über dem Wert H_s liegt, welcher Sättigungsmagnetisierung hervorruft, ist es nicht angebracht, die Freie Energie auch einer reinen (molekular einheitlichen) Phase I proportional der Molmenge n_A zu setzen, mit Hilfe eines Proportionalitätsfaktors F/n_A = molare Freie Energie der Teilchen A in I, sofern nicht n_A erheblich über demjenigen Wert liegt, welcher im wesentlichen allseitige Absättigung der Molekeln in der Umgebung von ihresgleichen hervorruft. Und dennoch trifft man häufig den Gebrauch von Begriffen wie „Freie Energie eines einzelnen Moleküls" und ähnliches an, womit anscheinend eine anschauliche, aber recht unexakte Bedeutung des Chemischen Potentials gesucht wird.

Einen durch den Erfolg gerechtfertigten, bewußten Gebrauch von „Mikrophasen" machte meiner Kenntnis nach erstmalig W. Schottky in seiner thermodynamischen, auf das Gleichgewicht der Chemischen Potentiale gestützten Ableitung der Gleichgewichtselektronenkonzentration an Metalloberflächen. (W. Schottky u. H. Rothe, Hdb. d. Exper. Physik XIII, 2 Leipzig (1928), ferner derselbe in W. Schottky, Rukop, R. Suhrmann, Physik regelm. Ber. **3**, 133 (1935). Hierfür wie u. a. auch für die grundlegenden Beziehungen zwischen Galvani-potential-, Volta-potential-differenz und Elektronenabtrennarbeit an Phasengrenzen wurde die Gleichsetzung der Chemischen Potentiale der Elektronen in der der Oberfläche benachbarten Mikrophase, in der Mikrophase des Metalloberflächengebietes selbst und in der Gasphase, unter Berücksichtigung der elektrostatischen Potentialsprünge in der Energiebilanz des Phasenüberganges geladener Teilchen, zugrundegelegt. Später wurde in einem, allerdings nur formalen, erläuternden Ansatz von H. Hohn u. E. Lange (Physik. Zs. **36**, 603 (1935)) der Versuch gemacht, die Grundbegriffe der Freien Grenzflächenenergien, welche in der Phasenlehre kaum unterzubringen sind, auf Differenzen der Chemischen Potentiale von Volumen- und Grenzflächenphase zurückzuführen; obwohl die wertvolle systematische Behandlung dieser Begriffe (vgl. hierzu v. Eichborn, (1944) l. c. Anhang) in das Lehrbuch von E. Lange (Chemische Thermodynamik, Leipzig 1949) anhangsweise übernommen wurde, ist dieser Versuch dort nicht mit aufgenommen worden. Die prinzipiellen Bedenken dagegen erscheinen umso mehr von den beobachteten Erscheinungen her überwindbar, wie wir die prinzipielle dreidimensionale Ausdehnungstendenz der Grenz-„flächen" verstehen lernen (vgl. Vortrag Ubbelohde u. Diskussion), womit sehr wohl von „Grenzflächenzuständen" der Materie, besonderen „Stasen" im Sinne von Wo. Ostwalds Versuch einer Verallgemeinerung des „Phasen"-begriffs gesprochen werden darf.

Ganz ohne Skrupel und zugleich viel mehr im Sinne von „Stase" (bzw. „state" = „Zustand") als im Sinne von „Phase" (=bestimmte Art homogener Raumerfüllung) wurde der Begriff neuerdings schließlich von Ying Fu, R. S. Hansen, F. E. Bartell (J. Phys. Colloid Chem. **52**, 374 (1948), 53, 454 (1949)) auf Adsorptions-Stasen aus binärer flüssiger Mischung an fester Oberfläche angewendet. Und zwar hier wiederum derart, daß die Gleichheit der Chemischen Potentiale von selektiv adsorbierten Molekeln im Adsorptum und im Lösungsinnern zur Ermittlung von Beziehungen zwischen beiderseitigen Zustandsvariablen herangezogen wurde. Die Autoren benutzen „Aktivitäten" anstelle von Konzentrationen der betreffenden Molekelart und bemühen sich, Meßergebnisse, welche auf multimolekulare selektive Adsorption hinweisen, so auszuwerten, daß die Differenz von „Standardwerten" der Chemischen Potentiale, sowie die „Molalität" („molality") und der „Aktivitätskoeffizient" der adsorbierten Molekeln in Abhängigkeit von der Aktivität (= Molalität · Aktivitätskoeffizient) im Lösungsinnern angegeben werden können. Es erweist sich zur Erklärung der gefundenen empirischen Funktionen schließlich sogar als notwendig, zwischen Chemischem Potential-Standardwert der ersten und der zweiten Adsorptionslage zu unterscheiden, d. h. daß hier ganz eindeutig einmolekulare, Filmstasen wie „Mikrophasen" im Schottkyschen Sinn behandelt werden. Die Ungleichheit der „Standardwerte" der Chemischen Potentiale wird hierbei, ähnlich wie bei dem Gleichgewicht zwischen kondensierter Phase und Dampf eines reinen Stoffes oder kompaktem Bodenkörper und flüssiger Lösung eines gelösten Stoffes kompensiert durch eine gegensinnige Ungleichheit der Konzentrationen bzw. Aktivitäten a in Adsorptum und Lösungsinnern, derart daß die zu $\mu = \mu_0 + RT \ln a$ angesetzten Chemischen Potentiale selbst als gleich groß angesehen werden. Die Differenz der Standardwerte μ_0 ist vom Adsorbens abhängig, für die erste Lage rund 5-fach so groß wie für die nächste Lage zur Flüssigkeit hin. Ist somit zwar für den Fall nicht selektiver Solvatschichtausbildung der Mischflüssigkeit an der Festfläche eine resultierende Freie Energie gegeben, so wird im Ansatz für die Aktivität der dort effektiv angereicherten Mischungskomponente nach Fu, Hansen u. Bartell aus der Annahme der Gleichheit der Chemischen Potentiale jedoch die Konzeption von Hohn u. E. Lange unterbunden, wonach die verbleibende Freie Grenzflächenenergie einer Ungleichheit dieser Größen in der Grenzschicht und in der kompakten Phase entsprechen sollte. Doch ist der Ansatz Fu, Hansen, Bartell prinzipiell in dieser Richtung erweiterungsfähig.

Soweit ich die teilweise nur angedeuteten Ableitungen des Herrn Vortragenden verstanden habe, scheint er ebenfalls von dem Ansatz der Gleichheit Chemischer Potentiale aneinandergrenzender Phasen in Bezug auf bestimmte Teil-

chenarten nützlichen Gebrauch gemacht zu haben. Ich möchte fragen, ob er aus seinen Erfahrungen heraus zu dem angeschnittenen methodischen Problem, das für die thermodynamische Behandlung kolloider Zustände grundlegend ist, noch etwas beitragen kann?

Ich darf hierzu vielleicht noch auf meinen in gewisser Hinsicht die „Stabilitätsfrage" von der anderen Seite her angreifenden Versuch erinnern [l. c. und Kolloid-Z. **112**, 142 ff. (1949)], die freien Grenzflächenenergien, voran die „einfachste", die Oberflächentension, als Ausdruck eines prinzipiellen Ungleichgewichtes zu verstehen, was vor allem durch den Ansatz nach Hohn u. Lange als Differenz Chemischer Potentiale nahegelegt wird. Genauer gesagt ist der meiner Ansicht nach für kolloide Erscheinungen auch noch zu wenig ausgeschöpfte Begriff des „gehemmten Gleichgewichtes" nach W. Schottky hierauf anzuwenden. Damit wird es auch leichter, und zwar, um von dem für kolloidphysikalische Betrachtungen vollends unzulänglichen kontinuumsmechanischen Begriff der „Oberflächenspannung" freizukommen, sich der prinzipiellen Gleichberechtigung der durch dieses Ungleichgewicht gegebenen Schrumpfungs- und der Absättigungstendenz jeder Grenzfläche bewußt zu bleiben. Außerdem wird die von Wo. Ostwald ironisch hervorgehobene Frage eines Physiko-Chemikers aus der Anfangszeit betonter Zuwendung zu kolloiden Erscheinungen „Sind denn Ihre Systeme überhaupt im Gleichgewicht?" auf einen sachlichen, durch die Natur der Dinge gegebenen Kern zurückgeführt, daß mit dem Auftreten von Grenzflächen nämlich bereits die „Stabilität" im klassischen Sinn aufhört.

Schlußreferat (Stauff)

Zu Jenckel

Die experimentell ermittelten Dimensionen der Aggregate von Paraffinkettensalzen in der Nähe der kritischen Konzentration betragen etwa ein bis zwei Molekülläng en (vgl. G. S. Hartley und D. F. Runnicles, Proc. Roy. Soc. Lond. A **168**, 420 (1938)).

Zu v. Eichborn

Die aufgeworfenen Fragen sind in ihren wesentlichen Zügen in einer früheren Arbeit behandelt worden (J. Stauff, Koll. Z. **118**, 73 (1950)).

Was den Gebrauch der chemischen Potentiale anbetrifft, kommt man bei kolloiden Systemen nur dann zu brauchbaren Ergebnissen, wenn man „mittlere" Potentiale verwendet, da die verschiedenen resistenten Gruppen, m. a. W. Moleküle, je nach ihrer Lage im Kolloidteilchen eine verschiedene freie Energie besitzen. Diese freie Energie läßt sich grundsätzlich mit Hilfe statistisch-thermodynamischer Methoden angeben. Durch die Vorschrift der Mittelwertsbildung bekommt jedoch jede Teilchensorte ein besonderes Charakteristikum — wie etwa die Koordinationszahl einer Komplexverbindung —, da das Teilchen jedoch im Gegensatz zum Komplex aus resistenten Gruppen zusammengesetzt ist, die energetisch keine Vorzugsposition haben, kann es sich beliebig vergrößern oder verkleinern. Wenn man angeben kann, um wieviel die freie Energie einer großen Anzahl Moleküle sich im Mittel ändert, wenn diese in einen bestimmten, durch die Mittelwertsbildung vorgeschriebenen kolloiden Zustand übergeführt werden, so hat man ein chemisches Potential angegeben, das die Eigenschaften einer Intensitätsvariablen hat.

Hierdurch erübrigt sich auch die Einführung des Begriffes der Mikrophase, denn es lassen sich die mittleren chemischen Potentiale in jedem beliebigen zerteilten Zustand angeben, wobei das homogene und das heterogene System als Grenzen für den Fall $j = 1$ und $j = \infty$ einbegriffen sind. Mir erscheint auch deswegen eine Behandlung kolloider Systeme als Mikrophasen nicht zweckmäßig, da diese eine Mischungsentropie besitzen, womit die Phasenlehre nichts anzufangen wüßte. Ich habe es daher für richtiger gehalten, kolloide Systeme nicht mit der herkömmlichen Thermodynamik zu behandeln, sondern auch die thermodynamische Betrachtung so zu erweitern, daß die kolloiden Systeme darin Platz finden. Hierzu liefert uns besonders die Statistik eine gute Handhabe.

Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der Hochschule Regensburg

Neue Erkenntnisse auf dem Gebiete der Thixotropie, insbesondere bei tonhaltigen Gelen*)

Von U. Hofmann (Darmstadt)

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 30. Dezember 1951)

Unter Thixotropie versteht man die Erscheinung, daß ein Gel beim Schütteln flüssiger wird und in der Ruhe sich wieder versteift. Zweifellos sind thixotrope Vorgänge schon seit frühen Zeiten beobachtet worden, so z. B. wenn eine keramische Masse durch Erschütterung auf der Drehscheibe oder beim Transport thixotrop flüssig wurde, oder wenn eine Gießmasse in engen Teilen der Form thixotrop erstarrte. Wirkt sich hierbei die Thixotropie nachteilig aus, so bringt sie bei den in der Bohrpraxis angewendeten Tonspülungen technische Vorteile.

Die erste wissenschaftliche Beschreibung fand die Thixotropie 1923 durch Schaleck und Szegvary[1]), die diese Erscheinung an

*) Vorgetragen auf der Tagung der Kolloid-Gesellschaft am 29. u. 30. Sept. 1951 in Köln.

[1]) Schalek, E. u. A. Szegvary, Kolloid-Z. **32**, 318 (1923); **33**, 326 (1923).

konzentrierten Eisenoxydsolen beobachteten. H. Freundlich[2]) beschrieb die Thixotropie an Solen und Gelen von Bentonit, der besonders auffallende Effekte zeigt. Von den weiterhin folgenden wertvollen Untersuchungen sei hier zunächst nur auf die Arbeiten von E. A. Hauser[3]) hingewiesen.

Messung der Thixotropie

Verlangt man, daß ein thixotropes Gel bei der Versteifung nach dem Schütteln so fest wird, daß es aus einem Glas beim Umkehren nicht mehr ausfließt, so erreicht man diese Festigkeit umso rascher, je mehr feste Substanz das Gel enthält und je enger das Gefäß ist, in dem das Gel geschüttelt wurde. Als Maß für die Thixotropie kann man daher unter Verwendung von Gläsern bestimmter Weite entweder die Erstarrungszeit bei einem gegebenen Mengenverhältnis von fester zu flüssiger Substanz wählen oder mit Winkler[4]) das Volumenverhältnis von flüssiger zu fester Substanz, welches eine geeignet gewählte Erstarrungszeit ergibt. Die Erstarrungszeit wird durch die Zeit definiert, die das Gel nach bestem Aufschütteln in der Ruhe benötigt, um so weit zu erstarren, daß es beim Umkehren des Glases nicht mehr ausfließt.

Braune und Richter[5]) suchten ein besser definiertes Maß für die Thixotropie dadurch zu gewinnen, daß sie mit einer Abreißmethode während der Versteifung (Sol-Gel-Umwandlung) die Geschwindigkeitskonstante der nach der ersten Ordnung verlaufenden Versteifung und die Festigkeit des Gels im Endwert der Versteifung maßen.

Für die hier beschriebenen Untersuchungen wurde in Anlehnung an das Winklersche Verfahren das Volumen an Flüssigkeit zu einer gegebenen Gewichtsmenge von fester Substanz ermittelt, das in stets gleichgewählten Röhrchen nach einer Ruhezeit von gleichgewählter kurzer Dauer das Gel so weit erstarren ließ, daß es beim Umkehren des Röhrchens fest blieb. Diese Methode hat den Vorteil der einfachen Messung und des anschaulichen Ergebnisses. Sie ist besonders dann unbedenklich, wenn Tone von der Art der Kaoline in wäßriger Lösung untersucht werden, bei denen einige Tropfen mehr oder weniger an Flüssigkeit die Erstarrungszeit sehr stark verändern.

Einfluß der anisometrischen Gestalt der festen Teilchen

Die Thixotropie tritt besonders deutlich in Erscheinung, wenn die Teilchen der festen Substanz anisometrisch sind, d. h., wenn ihre Gestalt möglichst weit von der Kugelgestalt abweicht und z. B. plättchen- oder stäbchenförmig ist[6]).

Dies trifft für die Tonmineralien zu, die deswegen auch die anfangs erwähnten technisch wichtigen Beispiele für die Thixotropie liefern. Die Teilchen der Tonmineralien sind bei guter Aufteilung die einzelnen Kristalle, deren Gestalt die folgenden Elektronenmikroskopbilder zeigen.

Abb. 1 bringt als Beispiel für den Kaolinit, $Al_2(OH)_4Si_2O_5$, den Zettlitzer Kaolin. Man erkennt, daß die Teilchen dünne Kristallplättchen sind, die, soweit sie dem Kaolinit zugehören, oftmals sechseckig begrenzt sind. Die wenigen, mehr länglichen und unregelmäßig begrenzten Plättchen, von denen das mit dem Pfeil bezeichnete Plättchen dunkle Interferenzstreifen zeigt, dürften dem Glimmer zugehören, der zu etwa 5% im Zettlitzer Kaolin enthalten ist.

Abb. 2 bringt als Beispiel für den Montmorillonit, mit der idealisierten Formel $Al_2(OH)_2Si_4O_{10} + nH_2O$, den Geisenheimer Bentonit. Der Montmorillonit zerteilt sich in Wasser in so dünne Plättchen, daß diese beim Eindunsten der Suspension auf dem Objektträger einen unansehnlichen Film geben, in dem steiler gestellte Falten sich durch dunklere Färbung abheben. Montmorillonit ist das Tonmineral der Bentonite.

Abb. 3 bringt ein Bild des Halloysits aus dem Vorkommen von Bergnersreuth. Halloysit hat in der wasserreichen Form die Zusammensetzung $Al_2(OH)_4Si_2O_5 \cdot 2H_2O$, geht aber durch Trocknen oder Erwärmen über 50° in die wasserarme Form mit der Zusammensetzung des Kaolinits $Al_2(OH)_4Si_2O_5$ über[7]). Weil die Präparate im Elektronenmikroskop durch das Vakuum eine Trocknung und durch die Streuung der Elektro-

[2]) Freundlich, H., Kolloid-Z. **46**, 289 (1928); H. Freundlich, O. Schmidt u. G. Lindau, Kolloid-Beih. **36**, 43 (1932); H. Freundlich, Thixotropy (Paris 1935).

[3]) Hauser, E. A., Kolloid-Z. **48**, 57 (1929); E. A. Hauser u. C. E. Reed, J. Phys. Chemistry **40**, 1169 (1936); **41**, 911 (1937); E. A. Hauser, Silicates industriels **14**, 33 (1949).

[4]) Winkler, H. G. F., Kolloid-Beih. **48**, 341 (1938).

[5]) Braune, H. und J. Richter, Kolloid-Z. **113**, 20 (1949).

[6]) Vgl. u. a. C. W. Correns u. H. G. F. Winkler, Naturwiss. **26**, 517 (1938).

[7]) Hofmann, U., K. Endell und D. Wilm, Angew. Chemie **47**, 539 (1934); M. Mehmel, Z. Kristallogr. (A) **90**, 35 (1935).

Tabelle 1

Thixotropie, Sedimentvolumen und Gestalt der Teilchen
(Nach Messungen von U. Hofmann und A. Weiss)

	Gestalt und Größe der Teilchen[1])	Wassergehalt des thixotropen Gels, Leitungswasser v. 13 DH°, Erstarrungszeit 6 sec., Glasdurchm. 2 cm	Sedimentvolumen in Leitungswasser 13 DH°
Zettlitzer Kaolin	Plättchen $500\times500\times15\ m\mu^3$	5,5 ml H_2O/3 g Ton	4,5 cm^3/g Ton
Halloysit von Bergnersreuth (geschlämmt)	Leisten $2000\times100\times50$ „	10,0 „	10, 0 „
Ca-Bentonit von Geisenheim	Plättchen $700\times700\times15$ „	8,0 „	5,0 „
Na-Bentonit von Geisenheim	Plättchen $700\times700\times2$ „	30,0 „	40,0 „

[1]) Ungefähre Maße der Teilchen, die in Gewichtsprozenten überwiegen. Aus jeweils mindestens 6 Elektronenbildern ermittelt.

nen eine Erwärmung[8]) erleiden, wird in unserem Bild nur die wasserarme Form des Halloysits sichtbar. Wie Shaw und Humbert sowie Eitel[9]) gezeigt haben, besitzen die Halloysitteilchen eine Gestalt, die schmalen Leisten ähnlich sieht. — Nach Bates[10]) ist es wahrscheinlich, daß der ursprüngliche wasserreiche Halloysit aus feinen Röhren besteht, die beim Trocknen zum Teil in der Längsrichtung platzen oder aufgeschlissen werden. — Die daneben in Abb. 3 sichtbaren feinen Plättchen sind wahrscheinlich Serizit, der im Vorkommen von Bergnersreuth zu etwa 10—20% enthalten ist.

Ein Beispiel für die Auswirkung der Anisometrie der Teilchen auf die Thixotropie bringt Tab. 1.

Der Halloysit kann bei gleicher Erstarrungszeit im thixotropen Gel mehr Wasser festhalten als der Kaolinit, weil seine Leisten in der Länge (2000 mμ) den Durchmesser (500 mμ) der Kaolinitplättchen übertreffen. Die größere Dicke (50 mμ) der Halloysitleisten gegenüber der Dicke (15 mμ) der Kaolinitplättchen wird ungefähr ausgeglichen durch die geringe Breite der Halloysitleisten (100 mμ) gegen den Durchmesser der Kaolinitplättchen. Der Ca-Bentonit hält gleichfalls mehr Wasser fest als der Kaolinit, weil seine Plättchen bei etwa gleicher Dicke (15 mμ) größere Durchmesser (700 mμ) besitzen. Der Na-Bentonit wird durch die innerkristalline Quellung zu so dünnen Plättchen aufgeteilt (2 mμ)[11]), daß er noch 4 mal mehr Wasser festhält.

Deutung der Thixotropie

Schon bei den wenigen Beispielen der Tab. 1 fällt auf, wie große Flüssigkeitsvolumina von geringen Mengen des festen Stoffes im thixotrop erstarrten Gel festgehalten werden können. So geben 1 g Na-Bentonit mit 10 ml Wasser ein noch in 6 Sekunden erstarrendes Gel. Bei längeren Erstarrungszeiten oder mit geeigneteren Bentoniten kann das Verhältnis auf 20 ml Wasser zu 1 g Bentonit und darüber gesteigert werden.

Hauser und Reed[12]) konnten sogar bei feinst aufgeteiltem Bentonit noch bei einer Menge von 1 g Bentonit auf mehr als 2000 ml Wasser Andeutungen einer Versteifung dadurch nachweisen, daß nach dem Schütteln Luftblasen in der Suspension mit der Zeit langsamer in die Höhe stiegen und schließlich stecken blieben.

Wählt man beim Aufschütteln das Verhältnis Flüssigkeit zu festem Stoff sehr groß, so kann es geschehen, daß in der Ruhe sich das Gel mit scharfer Grenzfläche von der überstehenden klaren Flüssigkeit trennt. Dieser Vorgang ist u. a. von U. Hofmann und A. Hausdorf[13]) an Bentonit in wäßrigen Lösungen untersucht worden, wobei

[8]) Man darf nach G. Ruess, Kolloid-Z. **109**, 149 (1944), bei solch dünnen Präparaten und normaler Intensität des Elektronenstrahles mit einer Erwärmung der Präparate im Elektronenmikroskop auf etwa 2—300° rechnen. Doch können auch weit höhere Temperaturen auftreten, vgl. H. König, Naturwiss. **34**, 108 (1947).

[9]) Shaw, B. T. und R. P. Humbert, Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **6**, 146 (1941); W. Eitel und O. E. Radczewski, Preus. Akad. d. Wiss. Math. Naturw. Kl. **1943**, Nr. 5, S. 3—10.

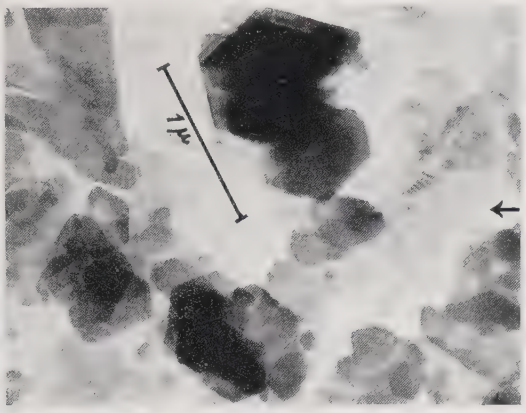
[10]) Bates, T. F., F. A. Hildebrand und A. Swineford, Amer. Mineralogist **35**, 463 (1950); W. Noll und H. Kircher, Neues Jb. Mineral. Mh. Heft **10**, S. 219—240 (1951).

[11]) Ardenne, M. v., K. Endell und U. Hofmann, Ber. d. Dtsch. Keram. Ges. **21**, 209 (1940).

[12]) Hauser, E. A. und C. E. Reed, J. Phys. Chem. **41**, 911 (1937).

[13]) Hofmann, U. und A. Hausdorf, Kolloid-Z. **110**, 1 (1945).

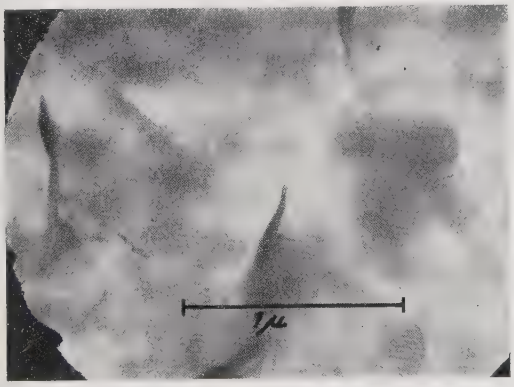
das Volumen des Geles als „Sedimentvolumen" bezeichnet wurde. Auch bei der Ausbildung dieses scharf gegen die überstehende Lösung abgegrenzten Sedimentvolumens zeigte das Bentonit-Gel deutlich eine Ver-



2315/49 22 500 ×

Abb. 1 Elektronenbild von Kaolinit (Zettlitzer Kaolin)
Siemens Übermikroskop d. Rhein. Westf. Inst. f. Übermikroskopie, Aufnahme U. Hofmann und E. Wurl

steifung und war also mehr oder weniger ausgeprägt thixotrop. Die Tab. 1 bringt in der letzten Spalte die Werte für die Sedimentvolumina, die der nahen Verwandtschaft beider Erscheinungen entsprechend



2116 29 000 ×

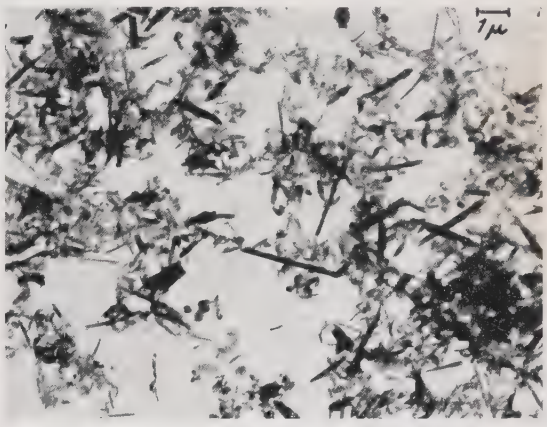
Abb. 2 Elektronenbild von Montmorillonit (Bentonit von Geisenheim)
Siemens Übermikroskop der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Wien, Aufnahme U. Hofmann und J. Endell

den gleichen Gang zeigen wie die Werte für die Thixotropie. Die anisometrische Gestalt der Teilchen wirkt sich bei beiden Erscheinungen ähnlich aus.

Zur Erklärung der großen Volumina an Flüssigkeit im thixotrop versteiften Gel nahmen mehrere Forscher[14]) an, daß die festen Teilchen durch Flüssigkeitsschichten von einer Dicke bis mehr als 1000 Å voneinander getrennt sind und über diese Entfernung durch weitreichende anziehende und abstoßende Kräfte in ihrer Lage zueinander in einem flachen Potentialminimum festgehalten werden.

Die Frage nach der Ursache solcher so weitreichender und so beträchtliche Gelfestigkeit bewirkender Kräfte stößt aber auf Schwierigkeiten[15]).

Bei dieser Erklärung sollte weiter der Zustand im thixotrop erstarrten System einem Gleichgewicht zustreben in dem Sinne, daß ein bestimmtes Verhältnis von Flüssigkeit zu festem Stoff angestrebt wird, um die Teilchen in den dem Potentialminimum entsprechenden Abstand zu bringen.



1549/50 4000 ×

Abb. 3 Elektronenbild von Halloysit (Glagerit von Bergnersreuth)
Siemens Übermikroskop d. Rhein. Westf. Inst. f. Übermikroskopie, Aufnahme U. Hofmann und W. Steinmetz

Dem widersprechen aber folgende Beobachtungen:

1. Bentonit bildet mit Wasser in weiten Volumenbereichen thixotrope Gele. So gaben in Glasröhrchen mit 1,8 cm lichter Weite:

1 g Wyomingbentonit mit 20 ml Wasser von 12 DH⁰* ein thixotropes Gel von 12 Stunden Erstarrungszeit,

1 g Wyomingbentonit mit 14 ml Wasser von 12 DH⁰ ein thixotropes Gel von 8 Sekunden Erstarrungszeit,

*DH⁰ = Deutsche Härte-Grade.

[14]) Freundlich, H., Thixotropy (Paris 1935); W. v. Engelhardt, Kolloid-Z. **102**, 217 (1943); E. A. Hauser, Silikates Industriels **14**, 33 (1949).

[15]) Vgl. A. Eucken und K. Schäfer, Lehrbuch d. chem. Physik II, S. 1353 (Leipzig 1944).

1 g Wyomingbentonit mit 10 ml Wasser von 12 DH° ein thixotropes Gel von 0,5 Sekunden Erstarrungszeit.

Durch Zentrifugieren (3000 Umdr. pro Minute, mittlerer Radius 20 cm, Dauer 90 Minuten) wurde das Volumen der Gele unter Ausbildung einer scharfen Grenzfläche gegen das überstehende Wasser erniedrigt und zwar von

20 ml auf 12,8 ml,
14 ml auf 10,8 ml.

Nach Entfernen des überstehenden Wassers waren diese zentrifugierten Gele thixotrop und zeigten eine Erstarrungszeit von 2—3 Sekunden bzw. 0,5 Sekunden.

Blieben diese thixotropen Gele unter dem überstehenden Wasser, so trat auch nach Wochen keine Vergrößerung des Gelvolumens auf Kosten des überstehenden Wassers ein. Würden die größeren Flüssigkeitsmengen vor dem Zentrifugieren dadurch gebunden, daß die festen Teilchen in einem optimalen Abstand fixiert waren, so sollten diese nach Beendigung des Zentrifugierens wieder in den alten Abstand zurückkehren.

2. In einer ganz ähnlichen Betrachtung wies Peter[16]) darauf hin, daß beim Überschreiten des für die Ausbildung des Potentialminimums günstigsten Verhältnisses von Flüssigkeit zu festem Stoff eine mit der Versteifung des Gels parallel gehende Trennung in zwei Phasen erfolgen müßte. Bei den Messungen von Braune und Richter[5]) wurde aber in einem weiten Bereich eine kontinuierliche Abnahme der Endfestigkeit des Gels mit steigendem Volumen Flüssigkeit gemessen, bevor eine Trennung in zwei Phasen erfolgte. Kam es zur Trennung in zwei Phasen (unter Ausbildung des „Sedimentvolumens"), so verlief diese Trennung um Größenordnungen langsamer als die Verfestigung.

Des öfteren wurde zur Deutung vorgeschlagen[17]), daß die festen Teilchen im versteiften Zustand des Gels starre Flüssigkeitsschichten um sich ausbilden, die so dick werden, daß sie den Zwischenraum zwischen den festen Teilchen ausfüllen und das Gel zur Erstarrung bringen.

Auch hier stößt die Frage nach der Ursache der Kräfte, die von der Teilchenoberfläche ausgehend die Flüssigkeit auf weite Entfernungen hin erstarren lassen, auf Schwierigkeiten. Z. B. bewirken die Ionen eines starken Elektrolyten in wäßriger Lösung, auch wenn sie nur wenige Wassermoleküle voneinander entfernt sind, keine Erstarrung der Lösung, während dies die Oberfläche von Tonteilchen über weit größere Entfernung vermögen soll, obwohl sie im Verhältnis sehr viel weniger hoch geladen ist.

Von anderer Seite[18]) wurde der Vorschlag gemacht, die Versteifung eines thixotropen Gels durch die Ausbildung eines Gerüstes aus den Teilchen des festen Stoffes zu erklären. Wie solche Gerüste aussehen können, soll die Abb. 4 schematisch zeigen. Bei plättchenartiger Gestalt der Teilchen des festen Stoffes gleicht das Gerüst einem Kartenhaus, bei stabförmiger Gestalt einem Leistengerüst, bei kugelähnlicher Gestalt einer lockeren Kugelpackung.

Beim Schütteln werden die Gerüste in die Einzelteilchen zerlegt. Nach Beendigung des Schüttelns drehen sich und diffundieren die festen Teilchen durch die Brownsche Bewegung so lange, bis sie sich wieder berühren und zum Gerüst verkleben.

Daß die Teilchen sich nach dem Schütteln zunächst bewegen und drehen und im Laufe der Verfestigung zur Ruhe kommen, ist schon von Schaleck und Szegvary[1]) und insbesondere an Bentonit von Hauser[19]) und später von Hofmann[20]) im Ultramikroskop beobachtet worden. Wenn das Gel sich versteift hat und die Teilchen zur Ruhe gekommen sind, erkennt man allerdings manchmal beträchtliche Zwischenräume zwischen den dann noch sichtbaren Teilchen. Dies braucht aber nicht die Ausbildung eines Gerüstes auszuschließen, weil viele Teilchen unsichtbar bleiben können, weil sie zu klein sind (Amikronen) oder ungünstig orientiert sind[21]).

Die Erscheinung der Rheopexie[22]), bei der ein verflüssigtes thixotropes Gel schneller erstarrt, wenn es einer sanften rhythmischen Bewegung unterworfen wird, ist gleichfalls nicht in Widerspruch mit der Ausbildung von Gerüsten. Denn eine sanfte rhythmische Bewegung kann es den Teilchen erleichtern, sich zur Berührung einander zu nähern.

[16]) Peter, S., Kolloid-Z. **113,** 29 (1949).

[17]) Mc Bain, J. Physical Chem. **30,** 239 (1926); Hatschek, J. Physical Chem. **31,** 383 (1927); vgl. auch R. E. Grim, J. Amer. Ceram. Soc. **28,** No. 3 (1945), Ill. St. Geol. Survey Rep. Investig. No. 102 (1945).

[18]) Usher, F. L., Proc. Roy. Soc. London A **125,** 143 (1929); C. M. Mc Dowell und F. L. Usher, Proc. Roy. Soc. London A **131,** 564 (1931); W. Kuhn, Z. phys. Chem. A **161,** 1 (1932); U. Hofmann, Die Chemie **55,** 283 (1942); Naturf. u. Med. in Dtschld. Anorg. Chemie III, **42,** (Wiesbaden 1948); Angew. Chemie **60,** 237 (1948).

[19]) Hauser, E. A., Kolloid-Z. **48,** 57 (1929).

[20]) Hofmann, U. und A. Hausdorf, Kolloid-Z. **110,** 1 (1945).

[21]) Vgl. auch F. L. Usher, Proc. Roy. Soc. (A) **125,** 143 (1929).

[22]) Vgl. E. A. Hauser und C. E. Reed, J. Amer. Chem. Soc. **58,** 1822 (1936).

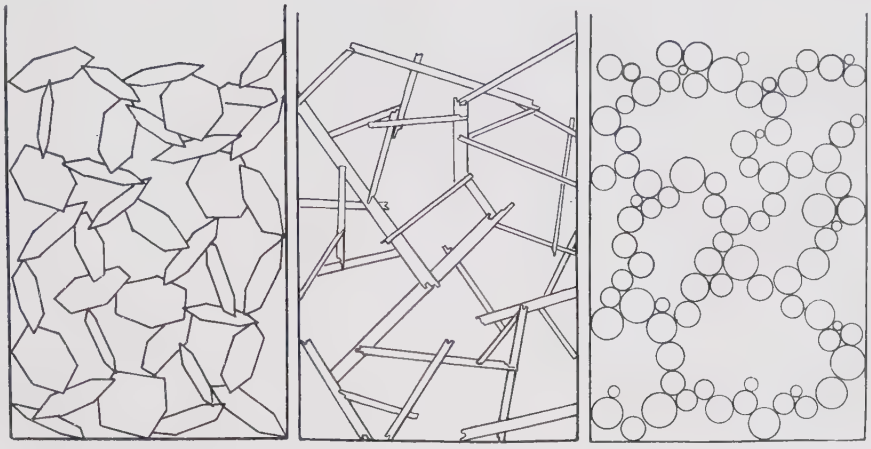


Abb. 4 Schematische Darstellung der Gerüste im thixotrop versteiften Gel bei verschiedener Gestalt der festen Teilchen

a)	b)	c
Kartenhaus aus Plättchen	Gerüst aus Leisten o. Röhren	Lockere Kugelpackung
Bentonit, Kaolin, Graphit)	Halloysit	Ruß, Gummigutt)

Für hochquellfähigen Bentonit ist gezeigt worden[23]), daß keine Schwierigkeiten bestehen,die großen Volumenverhältnisse von Flüssigkeit zu fester Substanz geometrisch durch ein Kartenhaus darzustellen, wenn man plausible Annahmen über den Durchmesser und die Dicke der Betonitteilchen zugrunde legt. Überhaupt ist der Weiträumigkeit von Gerüsten nach oben sobald keine Grenze gesetzt, wenn man nur genügend lockeren Bau wählt. Bei kugelförmigen Teilchen kommen überhaupt nur lockere Kugelpackungen in Frage. Freilich wird die Festigkeit des Gerüstes mit zunehmend lockerem Bau geringer. Dies entspricht aber durchaus der Erfahrung, daß die Festigkeit thixotroper Gele mit steigendem Volumen an Flüssigkeit abnimmt.

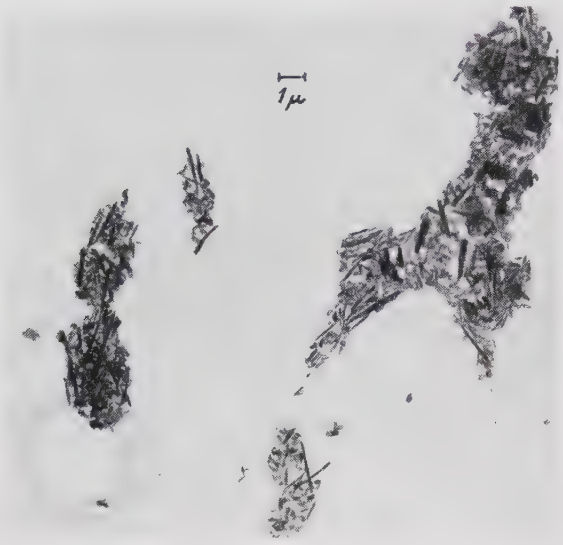
Die Gerüste haben gegen die Schwerkraft oder die Zentrifugalkraft nur eine begrenzte Beständigkeit, so daß sie durch deren Einwirkung zu weniger voluminösen, dichteren und festeren Gerüsten oder Packungen zusammengepreßt werden können, die sich nach Entlastung nicht von selbst wieder aufrichten, wie dies z. B. die erwähnten Versuche an Bentonit zeigen.

Die Annahme, daß die Versteifung des thixotropen Gels durch weitreichende Kräfte erfolgt, wobei die Teilchen sich in dem einem Potentialminimum entsprechenden Abstand einstellen, und die andere Annahme, daß die Verfestigung durch Erstarren dicker Flüssigkeitsschichten zwischen den Teilchen bewirkt wird, sollten besonders gute Festigkeiten bei paralleler Lagerung der anisometrischen festen Teilchen ergeben. Umgekehrt sollten Gerüste bevorzugt durch kreuz und quer gestellte feste Teilchen aufgebaut sein, wie es die Abb. 4a und b zeigen.

Diese Frage ließ sich durch Elektronenmikrobilder eines Halloysitgels prüfen. Da die Teilchen des Halloysits dünne Leisten oder Röhren sind, ist hier die Aussicht, ins Innere des Gels hinein zu blicken, günstiger als bei Gelen, deren Teilchen Plättchen sind. In der Abb. 5 gelang es, Flocken eines thixotrop erstarrten Gels sichtbar zu machen. Freilich kommt im Elektronenmikroskop nur das eingetrocknete Gel zur Aufnahme. Doch spricht die Abbildung sicher mehr dafür, daß im Gel die Halloysitstäbchen kreuz und quer durcheinander lagen, ähnlich wie in der Abb. 4b, als daß sie parallel gelagert gewesen wären.

Den überzeugendsten Beweis für die Ausbildung von Gerüsten brachte aber Peter[16]) durch den Nachweis, daß während des Erstarrens einer thixotropen 44 proz. Suspension von Graphit in Wasser die Festigkeit des Gels gleichmäßig mit dem elektrischen Leitvermögen bis zum Endwert anstieg. Dabei wurde das metallische Leitvermögen gemessen, das durch die Kontakte zwischen den sich berührenden Graphitplättchen vermittelt wird.

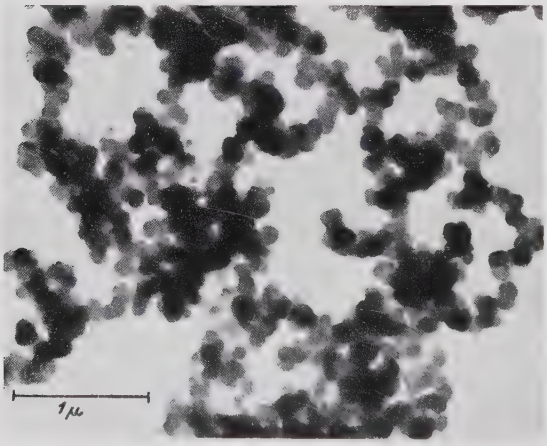
[23]) Hofmann, U., Die Chemie **55**, 283 (1942); U. Hofmann und A. Hausdorf, Kolloid-Z. **110**, 1 (1945).



1483/50 3500 ×

Abb. 5 Leistengerüste in den Flocken eines thixotropen Halloysitgels (Glagerit von Bergnersreuth in n/100 NH_3) Siemens Übermikroskop d. Rhein. Westf. Inst. f. Übermikroskopie, Aufnahme U. Hofmann und W. Steinmetz

Einen ähnlichen Anstieg des Leitvermögens in der Ruhe nach dem Schütteln beobachtete Usher[24]) an Ruß, dessen kugelförmige Teilchen in einer Mischung von Bromoform und Tetrachlorkohlenstoff lockere Kugelpackungen bildeten. Als Beispiel, wie eine solche lockere Kugelpackung aussehen kann, bringt Abb. 6 ein Elektronenbild von Flammruß, der in Xylol aufgeteilt worden war.



2420/51 18 000 ×

Abb. 6 Lockere Kugelpackung von Flammruß in Xylol aufgeteilt (Degussa 100 S)
Siemens Übermikroskop d. Rhein. Westf. Inst. f. Übermikroskopie, Aufnahme U. Hofmann und W. Steinmetz

Haftkräfte an den Berührungsstellen der Gerüste

Stellt man sich auf den Boden der Vorstellung, daß die Erstarrung thixotroper Gele durch den Aufbau von Gerüsten aus festen Teilchen erfolgt, die beim Schütteln wieder zerstört werden, so muß das Volumen an Flüssigkeit, welches der feste Stoff in einem Gel geeigneter Festigkeit festhalten kann, nicht allein von der Anisometrie der festen Teilchen abhängen. Es kommt auch darauf an, wie fest die Teilchen an den Berührungsstellen im Gerüst aneinander kleben oder haften.

Hierzu liegen interessante Messungen von Winkler[4]) und von Peter[16]) vor, die in der Tab. 2 wiedergegeben werden und die Thixotropie von Kaolinit bzw. Graphit in verschiedenen Flüssigkeiten behandeln. Es fällt auf, daß Kaolinit in Flüssigkeiten, die ihn schlecht benetzen, wie Hexan oder Tetrachlorkohlenstoff, ein voluminöseres thixotropes Gel gleicher Erstarrungszeit bilden kann, als in Wasser und Alkoholen, die ihn gut benetzten, während Graphit im selben Sinn mit dem gleichen Volumen Wasser, das ihn schlecht benetzt, ein festeres thixotropes Gel gibt als mit Tetrachlorkohlenstoff oder Alkoholen, die ihn besser benetzen.

Tabelle 2

Thixotropie von Kaolin und Graphit in verschiedenen Flüssigkeiten (Nach H. G. F. Winkler und nach S. Peter)

	Flüssigkeitsgehalt des thixotropen Gels von Kaolinit[1]) ml Fl. pro cm^3 Kaolin	Adhäsionsspannung an Sand[2]) dyn/cm	Abreißspann des thixotr. erstarrten Gels, 0,44 g Graphit pro ml Fl.[3]) dyn/cm^2
Hexan	21,4	25,9	—
Heptan	19,0	—	—
Xylol	16,4		
Benzol	15,2	44,1	
Tetrachlorkohlenst.	13,2	36,3	40
Chloroform	—	47,1	42
Nitrobenzol	11,8	57,7	
Wasser	10,4	76,7	140
Aceton	10,25		
Methanol	9,2	—	20
Äthanol	6,7		
n-Propanol	7,2	—	22
n-Butanol	3,3	—	

[1]) nach H. G. F. Winkler, Erstarrungszeit 1 Minute, Glasdurchmesser 0,8 cm.
[2]) nach D'Ans-Lax, Springer Verlag 1949.
[3]) nach S. Peter.

Unter der Voraussetzung, daß die Ergebnisse der Messungen eindeutig sind, so daß z. B. bei den Messungen in nicht wäßrigen Flüssigkeiten die Gegenwart von Wasser

[24]) McDowell, C. M. und F. L. Usher, Proc. Roy. Soc. London A **131**, 564 (1931).

vollständig ausgeschlossen war[25]), wäre eine Deutung in dem Sinn denkbar, daß das Aneinanderhaften der festen Teilchen an den Berührungsstellen im unmittelbaren Kontakt fest-fest erfolgt, wie es für Graphit in Wasser durch das Leitvermögen bewiesen ist. Dann wäre es plausibel, daß dieser Kontakt umso weniger durch die Flüssigkeit gestört wird, je weniger gut diese die festen Teilchen benetzt. Je besser die Flüssigkeit die festen Teile benetzt, je schwerer sie von der Oberfläche der festen Teilchen zu verdrängen ist, um so besser schützt sie in diesem Falle die festen Teilchen vor dem Zusammenkleben. Für einige Flüssigkeiten zeigt die in Tab. 2 aufgeführte Adhäsionsspannung in groben Zügen den entsprechenden Gang. Doch ist die Benetzbarkeit nicht die allein wirkende Ursache. So ist es bei den besonders niedrigen Thixotropiewerten des Kaolins in höheren Alkoholen vielleicht zugleich von Bedeutung, daß die Alkoholmoleküle sich mit der polaren OH-Gruppe an die Oberfläche der Kaolinplättchen legen, während nach außen die Kohlenwasserstoffketten weisen, die auf ihresgleichen nur geringe zwischenmolekulare Kräfte ausüben. Dieser, einem Schutzkolloid ähnlich wirkende Überzug könnte das Verkleben der Kaolinplättchen zum Kartenhaus besonders erschweren.

Es bleibt aber als Voraussetzung für ein umfassendes Verständnis die dringende Aufgabe, die bisherigen ersten Messungen mit aller experimentellen Sorgfalt und Vielfalt zu vervollständigen.

Dies gilt wohl auch für den durch v. Engelhardt[26]) ausgeführten, sehr interessanten Versuch, die in Tab. 2 wiedergegebenen Messungen von Winkler mit Messungen der Schleifhärte von Quarz in den gleichen Flüssigkeiten zu kombinieren. Denn hier scheinen nach Ramsauer[27]) die Verhältnisse verwickelter zu sein, so daß auf eine nähere Schilderung verzichtet werden soll.

Es kann aber auch sein, daß eine dünne Haut aus geeigneter Flüssigkeit an der Berührungsstelle zwischen den festen Teilchen das Aneinanderhaften begünstigt oder wenigstens nicht schädigt. Dafür sprechen die Messungen von Kruyt[25]) über die Wirkung geringer Mengen Wasser in Suspensionen von hydrophilen Teilchen aus Quarz, Stärke oder Glas in Tetrachlorkohlenstoff.

Auf die besondere Wirkung des Wassers soll noch näher eingegangen werden, und zwar am Beispiel von Gelen aus Ton und Wasser. Diese Gele haben ja durch ihre Verwendung in der Keramik große technische Bedeutung. Bei der verklebenden Wirkung von dünnen Wasserhäuten zwischen festen Teilchen kann die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Wassermolekülen und O-Ionen der festen Oberflächen wirksam sein. Da Wasserstoffbrücken aber auch im flüssigen Wasser ausgebildet werden, sollten sie allein nicht allzu starke Haftkräfte ausüben. Darüber hinaus ist jedoch schon lange bekannt, daß die in Wasser gelösten Elektrolyte einen bedeutenden Einfluß auf die Thixotropie ausüben.

Dieser Einfluß der Elektrolyte in wäßriger Lösung auf die Thixotropie ist bereits von Freundlich[28]) an Bentonit untersucht worden. Bentonit bietet aber ein kompliziertes Beispiel. Durch die innerkristalline Quellung können unter dem Einfluß der Elektrolyte die Montmorillonitkristalle in verschiedenem Maße in dünnere Lamellen aufgeteilt werden, so daß die Dicke (und Zahl) der Teilchen je nach dem Elektrolytgehalt verschieden ausfällt, ohne daß man diese Aufteilung auf einfache Weise genau ermitteln und in Rechnung stellen könnte. Eine Änderung von Teilchenzahl und -gestalt ändert aber die Werte für die Thixotropie sehr stark, wie schon oben erläutert wurde.

Die innerkristalline Quellung des Montmorillonits gibt aber ihrerseits durch die Messung des Schichtabstandes in Lösungen verschiedener Elektrolyte die Möglichkeit, etwas über die Festigkeit des Zusammenhalts der Silikatschichten zu erfahren.

Abb. 7 bringt eine schematische Darstellung der Kristallstruktur des Montmorillonits[29]). Die Silikatschichten mit der idealisierten Zusammensetzung $Al_2(OH)_2Si_4O_{10}$ sind durch Wasserschichten variabler Dicke getrennt. Die austauschfähigen Kationen des Montmorillonits finden zum großen Teil in den Wasserschichten zwischen den Silikatschichten Platz[30]). Sie sind gebunden durch

[25]) Vgl. die Untersuchungen von H. R. Kruyt und F. G. van Selms, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **62,** 407 u. 415 (1943) über den Einfluß von geringen Mengen Wasser auf die Thixotropie von Quarz u. a. in Tetrachlorkohlenstoff.

[26]) Engelhardt, W. v., Kolloid-Z. **102,** 217 (1943).

[27]) Vgl. R. Ramsauer, Kolloid-Z. **121,** 71 (1951); Glastechn. Berichte **24,** 239 (1951).

[28]) Freundlich, H., O. Schmidt und G. Lindau, Kolloid-Beih. **36,** 43 (1932).

[29]) Hofmann, U. K. Endell und D. Wilm, Z. f. Kristallographie A **86,** 340 (1933); U. Hofmann und E. Maegdefrau, ebenda A **98,** 299 (1937); U. Hofmann und A. Hausdorf, ebenda **104,** 265 (1942).

[30]) Marshall, C. E., Z. Kristallogr. **91,** 433 (1935); W. Noll, Chemie der Erde **10,** 129 (1936); J. E. Gieseking, Soil Science **47,** 1 (1939).

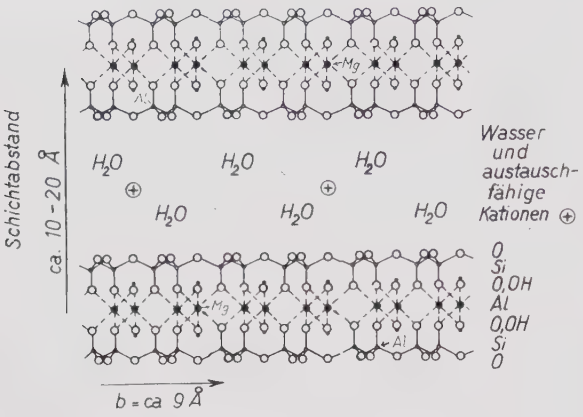


Abb. 7 Silikatschichten des Montmorillonitgitters mit den Wasserschichten und austauschfähigen Kationen
Schematische Darstellung
Um das Mengenverhältnis der in der Zeichnung sichtbaren Ionen annähernd richtig wiederzugeben, mußte der Abstand der beiden austauschfähigen einwertigen Kationen im Vergleich zu groß gezeichnet werden

eine entsprechende negative Ladung der Silikatschichten, die ihrerseits wieder durch Ersatz einiger Si-Ionen durch Al-Ionen oder Al-Ionen durch Mg-Ionen oder andere Gitterfehler bewirkt wird.

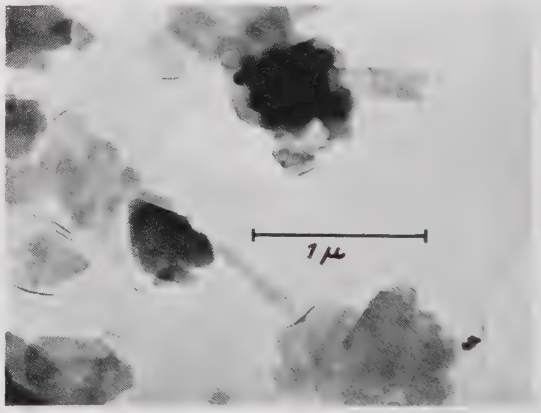
Nach U. Hofmann und A. Hausdorf[13]) ist der Schichtabstand nicht nur von der Art der austauschfähigen Kationen, sondern auch von dem Salzgehalt der Lösung abhängig. Die Abhängigkeit kann allerdings nur dann eindeutig gemessen werden, wenn die Kationen des Salzes die gleichen sind wie die austauschfähigen Kationen des Tons. Denn sonst erfolgt ein Kationenaustausch, der zumindest bei niedrigen Salzkonzentrationen und geringen Mengen Lösung unvollständig bleibt und so undefinierte Bedingungen schafft.

Daß bei der innerkristallinen Quellung wahrscheinlich auch die Ionen der Lösung zwischen die Silikatschichten ins Innere des Montmorillonitkristalls eindringen, konnte durch die Messung der sogenannten „salzfreien Wasserhaut" gezeigt werden[13]).

Andere Tonmineralien wie Kaolinit besitzen kein innerkristallines Quellvermögen. Wohl aber besitzen sie an den Außenflächen der Kristalle, seien es die Basisflächen oder die Ränder der Kristallplättchen, austauschfähige Kationen. Es liegt darum nahe, sich die Verhältnisse in einer dünnen Wasserschicht zwischen zwei sich berührenden Tonteilchen des thixotropen Gerüstes ähnlich vorzustellen wie die Verhältnisse in den Wasserschichten im Inneren des Montmorillonitkristalls. Dies würde bedeuten, daß zwei Kaolinitplättchen an der Berührungsstelle noch eine Wasserschicht zwischen ihren Oberflächen lassen, deren Dicke in der Größenordnung mit der Dicke der Wasserschichten im Inneren des Montmorillonitkristalls übereinstimmt.

Gemeinsam mit R. Fahn und A. Weiß[31]) wurde zu diesem Vergleich ein Kaolin einheitlich mit verschiedenen austauschfähigen Kationen belegt bei gleichzeitig sorgfältiger Reinigung von beigemengten löslichen Salzen. Als Maß für die Thixotropie wurde das Volumen von Lösungen der Chloride des gleichen Kations gemessen, das mit 3 g Kaolin ein thixotropes Gel gab, welches in Glasröhrchen von 1,8 cm lichter Weite ein nach 6 Sekunden so weit erstarrtes Gel ergab, daß das Gel beim Umkehren des Röhrchens nicht mehr floß.

Als Kaolin diente der aus Chodauer Kaolin von der Boluvit GmbH. gewonnene Kolloid-Kaolin DAB 6. Dieser Kaolin ist röntgenographisch sehr rein (ca. 95% Kaolinit), besitzt ein hohes Kationenaustauschvermögen von 11 mval/100 g und zeigt im Elektronenbild besonders dünne und verhältnismäßig große Kaolinitplättchen (Abb. 8).



2254 49 22 500 ×

Abb. 8 Elektronenbild des Kolloidkaolins DAB 6 der Boluvit G. m. b. H.
Siemens Übermikroskop d. Rhein. Westf. Inst. f. Übermikroskopie, Aufnahme U. Hofmann und E. Wurl

Tab. 3 bringt den Vergleich mit der innerkristallinen Quellung des Montmorillonits. Dieser war gleichfalls einheitlich mit verschiedenen Kationen belegt und wurde in den gleichen Lösungen untersucht. Für jedes Kation bringt die linke Spalte den Schichtabstand des Montmorillonits in der betreffenden Salzlösung, die rechte Spalte die im thixotropen Gel des Kaolins gebundene Menge an Salzlösung.

[31]) Eine ausführliche Veröffentlichung der Versuche von U. Hofmann, R. Fahn und A. Weiß erscheint demnächst in den Berichten der Deutschen Keramischen Gesellschaft.

Tabelle 3

Vergleich der innerkristallinen Quellung von Bentonit[1]) [Schichtabstand = d(001)] mit der Thixotropie von Kaolin[2]) (ml Lösung pro 3 g Kaolinit) in Abhängigkeit von den austauschfähigen Kationen und der Konzentration der Salzlösung

Konz. der Lösung	Li-Bentonit in LiCl-Lösung	Li-Kaolin in LiCl-Lösung	Na-Bentonit in NaCl-Lösung	Na-Kaolin in NaCl-Lösung	K-Bentonit in KCl-Lösung	K-Kaolin in KCl-Lösung	Mg-Bentonit in $MgCl_2$-Lösung	Mg-Kaolin in $MgCl_2$-Lösung	Ca-Bentonit in $CaCl_2$-Lösung	Ca-Kaolin in $CaCl_2$-Lösung	Ba-Bentonit in $BaCl_2$-Lösung	Ba-Kaolin in $BaCl_2$-Lösung
	A°	ml/3g	A°	ml/3g	A°	ml/3g	A°	ml/3g	A°	ml/3g	A°	ml/3g
2,0 n	17,5	10,5	16,8	10,5	13	11,0	19,5	7,7	19,2	7,7	19,6	7,9
0,2 n	∞	4,9	∞	4,1	∞	7,8	20,0	8,3	19,5	8,0	19,5	9,7
0,02 n	∞	3,9	∞	4,0	∞	5,5	20,5	8,3	19,8	7,4	19,8	9,5
0,002 n	∞	3,2	∞	4,0	∞	4,3	20,5	7,4	20,0	6,8	20,0	9,2
dest. H_2O	∞	3,0	∞	4,0	∞	4,0	20,5	7,15	20,0	7,1	20,0	7,5

∞ bedeutet, daß die Interferenz des Schichtabstandes infolge weitgehender Aufteilung der Kristalle nicht mehr erkennbar war.

[1]) Bentonit von Geisenheim.
[2]) Kolloid Kaolin D.A.B. 6 der Boluvit G.m.b.H.

Berücksichtigt man die nicht sehr große Genauigkeit der Messungen, so ist die Übereinstimmung im gegenläufigen Sinn zwischen der innerkristallinen Quellung und der Thixotropie eindrucksvoll. Aus hohen Werten für den Schichtabstand darf man auf geringe Festigkeit der Bindung der Silikatschichten über die Wasserschichten schließen, und dies läßt wieder weniger festes Zusammenhaften der Kaolinitteilchen an den Berührungsstellen der Gerüste und entsprechend geringeres Volumen der thixotropen Gele erwarten.

Der große Sprung in der innerkristallinen Quellung bei den Alkaliionen Li, Na, K zwischen 2,0 n und 0,2 n Chloridlösungen, der zu einem Verschwinden der Interferenz des Schichtabstandes (001) führt, was wieder auf sehr weitgehende Zerteilung der Montmorillonitkristalle hinweist, entspricht einem starken Absinken des Thixotropievolumens. In beiden Fällen dürfte die Abnahme der über die Wasserschichten mit den austauschfähigen Kationen wirkenden Haftkräfte zwischen Silikatschichten oder Kristallplättchen die Ursache sein.

Bei den Erdalkaliionen Mg, Ca, Ba hat die Konzentration der Salzlösung einen ungleich geringeren Einfluß. Doch entspricht auch hier im Gebiet von 0,2n Lösung bis dest. H_2O der geringen Zunahme des Schichtabstandes, eine geringe Abnahme des Thixotropievolumens. Bei 2,0 n Lösung (und noch stärker bei noch höheren Konzentrationen, die in der Tabelle nicht aufgeführt wurden) sinkt das Volumen der thixotropen Gele. Wahrscheinlich gewinnt neben dem Verkleben der Kaolinitplättchen an den Rändern, das zur Festigung des Kartenhauses dient, ein Verkleben der Kaolinitplättchen flach mit den Basisflächen aufeinander die Oberhand, was zu einer Vergrößerung der Plättchendicke und damit zu einer Abnahme des Kartenhausvolumens pro Gewichtseinheit Kaolinit führt.

Messungen der Thixotropie an Kaolin in Abhängigkeit von der Konzentration von Salzlösungen wurden bereits früher von Winkler[4]) durchgeführt. Doch war dort der Kaolin nicht einheitlich mit bestimmten Kationen belegt und vielleicht auch nicht so sorgfältig von löslichen Salzen gereinigt. Trotzdem ist die qualitative Übereinstimmung der Werte mit den unsrigen nicht unbefriedigend.

Die hier in Erscheinung tretenden geringen Klebkräfte zwischen den Kaolinitplättchen in verdünnten Lösungen bei Gegenwart von Alkaliionen (insbesondere Na-Ionen) gegenüber den starken Klebkräften bei Gegenwart von Erdalkaliionen (insbesondere Ca-Ionen) wirken wahrscheinlich auch bei den als Verflüssigung[32]) in der Keramik angewandten Verfahren mit. Dabei wird eine feuchte aber noch formbeständige Drehmasse durch Zusätze in einen flüssigen Gießschlicker verwandelt, ohne den Wassergehalt zu ändern. Nimmt man als Zusatz Soda oder Natriumoxalat, so

[32]) Vgl. U. Hofmann, Mitteilungen der Deutschen Keramischen Ges. 21 (1949).

erfolgt durch Fällung von Kalziumkarbonat oder -oxalat ein Umtausch der meist in technischen Kaolinen vorhandenen Ca-Ionen in Na-Ionen. Dadurch kommt man in Tab. 3 aus dem rechten Gebiet guter Klebkräfte in das linke Gebiet schlechter Klebkräfte.

Im Vergleich mit der Erfahrung der Bohrtechnik, daß hohe Kochsalzgehalte die Tonspülung schädigen, ist es überraschend, daß das Thixotropievolumen bei unseren Messungen in konzentrierten NaCl-Lösungen größer war als in verdünnten Lösungen. Dabei ergab sich das Gleiche auch in gesättigter NaCl-Lösung und auch bei vielen anderen Kaolinen. Dagegen sinkt bei Bentonit das Thixotropievolumen in konzentrierten NaCl-Lösungen, weil hier durch Zurückdrängung der innerkristallinen Quellung viele dünne Montmorillonitlamellen zu wenigen dickeren Kristallplättchen zusammenkleben.

Zur Erklärung der Steigerung der Haftkräfte zwischen den festen Teilchen mit steigender Konzentration der Salzlösung hat man im Zusammenhang mit der Flockung von Kolloiden bekanntlich vielfach an eine Zurückdrängung der wirksamen Aufladung der Teilchen gedacht. Man darf aber vielleicht die Zusammenhänge in noch größerem Rahmen betrachten und mit dem Verhalten der Ionen einer Salzlösung bei steigender Konzentration vergleichen. Mit steigender Konzentration beobachtet man zu geringe Werte des osmotischen Druckes, der Gefrierpunktserniedrigung, des Leitvermögens usw. Nach Debye-Hückel liegt die Ursache bei starken Elektrolyten, wie es ja die Salze sind, nicht in der Zurückdrängung der Dissoziation, sondern darin, daß bei steigender Konzentration die abnehmende mittlere Entfernung der Ionen voneinander die Columbschen Kräfte ins Spiel bringt. Dies führt dazu, daß jedes Ion sich bevorzugt mit Ionen entgegengesetzter Ladung umgibt, und daß bei dieser schon etwas geordneten Verteilung eine wechselseitige Anziehung der Ionen resultiert, die entfernt schon an das Zusammenhaften der Ionen im Koordinationsgitter eines Kristalls erinnert.

Überträgt man diese Vorstellung auf die Oberflächen der Silikatschichten und der Tonteilchen mit ihren in die Wasserhüllen dissoziierten Kationen, so werden bei geringem Abstand zweier Oberflächen die Kationen in den trennenden Wasserhüllen zusammenfließen und jetzt bei höheren Konzentrationen der Salzlösung eine Anziehung auf beide als Anionen wirkende Silikatschichten oder Tonteilchen ausüben, was wieder entfernt an die Wirkung der Kaliumionenschicht im Glimmerkristall erinnert und zu einer Verklebung der Silikatschichten oder Tonteilchen miteinander führt[33]). Daß die Verhältnisse allerdings nicht ganz einfach sind, zeigt der Unterschied in dem Einfluß der Erdalkaliionen von dem der Alkaliionen.

Die gute Übereinstimmung zwischen innerkristalliner Quellung und Thixotropie in den Werten der Tabelle 3 rechtfertigt es ohne Zweifel, daß hier versucht wurde, einige naheliegende Folgerungen daraus zu ziehen. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß die experimentellen Unterlagen noch sehr der Ergänzung bedürfen, bevor das Problem der Thixotropie einer gesicherten Lösung zugeführt werden kann. — So geht z. B. die innerkristalline Quellung bei Gegenwart von Alkaliionen in verdünnter Lösung nicht bei allen Mineralien so weit, daß die (001)-Interferenz unsichtbar wird. Bei dem grobkristallinen Batavit[34]) und vielleicht auch bei Montmorillonit von Unterrupsroth — der ein für Montmorillonit besonders scharfes Interferenzbild liefert — bleibt die Interferenz bei Gegenwart von Na-Ionen selbst in dest. H_2O bei einem Abstand von unter 16 Å deutlich sichtbar. Vielleicht liegt die Ursache dafür darin, daß beide Mineralien neben ihrer besseren kristallinen Ausbildung zugleich einen höheren Gehalt an austauschfähigen Kationen besitzen als der Montmorillonit von Geisenheim. Schon dieses Beispiel zeigt aber, daß eine Ausdehnung der experimentellen Messungen auf weitere Vergleiche dringend geboten ist.

Zusammenfassung

Zur Deutung der Thixotropie insbesondere bei Gelen aus Ton und wäßrigen Lösungen wird die Ausbildung von Gerüsten aus den festen Teilchen als wichtigste Ursache herangezogen. Die Gerüste können bei plättchenförmigen Teilchen (Bentonit, Kaolin, Graphit) die Gestalt eines Kartenhauses, bei langgestreckten Teilchen (Halloysit) die Gestalt eines Leistengerüstes, bei kugeligen Teilchen (Ruß, Gummigutt) die Gestalt einer lockeren Kugelpackung besitzen. Die Annahme von Gerüsten ist im Einklang mit den geometrischen Verhältnissen in thixotropen Gelen.

[33]) Vgl. den Gedankengang von C. Wagner bei U. Hofmann und A. Hausdorf, Kolloid-Z. **110**, 1 (1945).

[34]) Weiß, A. und U. Hofmann, Z. f. Naturforsch. **66**, 405 (1951).

Sie ist besser im Einklang mit den Beobachtungen beim Zentrifugieren oder Sedimentieren thixotroper Gele als die Annahme weitreichender Kräfte, für die ein bestimmter mittlerer Abstand der Teilchen im Potentialminimum der anziehenden und abstoßenden Kräfte ein optimales Volumen verlangen sollte.

Elektronenbilder eines Halloysits und eines Rußes geben einen Einblick in den Bau solcher Gerüste.

Für den Fall wasserhaltiger Graphitsuspensionen sprechen die Messungen von Leitfähigkeit und Festigkeit nach Peter für die Ausbildung von Gerüsten mit direktem metallischen Kontakt der Graphitplättchen.

Für die Festigkeit thixotroper Gerüste sind die Haftkräfte an den Berührungsstellen der festen Teilchen von Bedeutung.

In wäßrigen Lösungen können Tonteilchen über dünne Wasserschichten mit Hilfe der austauschfähigen Kationen und den Ionen der Lösung zum Gerüst verkleben. Die Art der austauschfähigen Ionen und die Konzentration der Elektrolyte vergrößern in gleichem Maße den Schichtabstand der innerkristallinen Quellung bei Montmorillonit von Geisenheim, wie sie das Volumen gleich fester thixotroper Gele von Kaolinit vermindern. Zunahme des Schichtabstandes und Absinken der Festigkeit thixotroper Gerüste sind eine Folge der Minderung der Haftkräfte zwischen den Silikatschichten oder den Kaolinitplättchen.

Diskussionsbemerkungen:

Erbring (Köln). Ich möchte darauf hinweisen, daß Bentonitsuspensionen auch thixotrope Erscheinungen zeigen bei Konzentrationen, die unterhalb einer gelbildenden Konzentration liegen. Man kennt diese Erscheinung auch bei anderen Lösungen lyophiler Kolloide. Sie wurde von Wo. Ostwald als Solthixotropie bezeichnet. Ich möchte daher fragen, ob zur Erklärung dieser rheologischen Erscheinung die „Kartenhaus-Gerüst"-Struktur eine eindeutige Antwort geben kann.

Sippel (Freiburg/Br.). Da die thixotropen Systeme einige Zeit nach dem Schütteln wieder ihren ursprünglichen Zustand annehmen, sollte dieser möglicherweise einem Gleichgewicht entsprechen. Es gibt aber jedenfalls keinen Grund, warum die gerüstartige Anordnung der Teilchen (Spitzenberührung) eine besonders wahrscheinliche Anordnung sein sollte.

Auch die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessung sprechen nicht überzeugend für eine Kartenhausähnliche Gerüst-Struktur. Würde nämlich ein großer Teil der Blättchen sich überhaupt nicht berühren, während ein anderer Teil sich dicht mit einem großen Teil der Oberfläche berührt (wie man es sich von einer rein zufälligen Anordnung erwartet), so ist für das ganze System eine ähnliche Leitfähigkeit zu erwarten wie für den Fall der Gerüststruktur.

Von dem Herrn Vortragenden sind als die wesentliche Voraussetzung der Thixotropie die extremen Unterschiede der Teilchen-Durchmesser bezeichnet worden. Wenn dies eine zureichende Voraussetzung wäre, so sollte man sich für die stäbchenförmigen Hochmolekularen ebenfalls thixotropes Verhalten der Lösungen erwarten, z. B. für die technischen Zelluloseazetate.

Ich habe lange Zeit vergeblich nach einem solchen Effekt gesucht. Man findet nur die bekannte Abhängigkeit der Viskosität von der Schubspannung.

Auch darf man hinweisen auf die Schmidschen Untersuchungen über den Abbau gelöster Hochmolekularer durch Ultraschall, die ja durch die Annahme einer gerüstartigen Struktur dieser Hochmolekularen weitgehend verständlich werden. Trotzdem sind keine Thixotropieerscheinungen beobachtet worden.

Vermutlich ist also das Auftreten der Thixotropie an eine gewisse Mindestgröße der Bausteine geknüpft.

v. Engelhardt (Göttingen). Zur Methodik der Messungen der Thixotropie möchte ich bemerken, daß man für künftige Untersuchungen nach der Methode von Braune, Peters und Richter verfahren sollte, die es gestattet, die Thixotropie mit Begriffen und Maßen der Rheologie zu erfassen. Man mißt nach den genannten Autoren erstens eine Fließgrenze des thixotropen Gels, die einer Binghamfließgrenze entsprechen dürfte, und zweitens die zeitliche Zunahme dieser Fließgrenze. Damit ergibt sich ein enger Zusammenhang zwischen allen kolloiden Systemen mit Binghamfließkurven und den thixotropen Stoffen im engeren Sinne. Letztere sind von den ersteren dadurch unterschieden, daß die Ausbildung des quasifesten Zustandes nicht spontan, sondern mit einer meßbaren Geschwindigkeit, d. h. durch eine Aktivierungsschwelle gehemmt erfolgt. Eine Theorie der Thixotropie wird nicht nur das Vorhandensein einer Struktur, die eine bestimmte Schubspannung aushalten kann, sondern auch die Tatsache der beobachtbaren Bildungsgeschwindigkeit dieser Struktur erklären müssen.

S. Peter (Hannover). Möglicherweise sind die Ergebnisse, die mit der Winklerschen Methode an Kaolinsuspensionen in Elektrolytlösungen gewonnen wurden, durch die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit der Versteifung stark beeinflußt. An Bentonitsuspensionen wurde nämlich von Braune und Richter gefunden, daß die Versteifungsgeschwindigkeit mit der Elektrolytkonzentration stark variiert. Ferner möchte ich hinsichtlich der Einwände von Herrn Sippel auf eine Arbeit von Dowell und Usher hinweisen, die feststellen, daß Ruß-Suspensionen in organischen Lösungsmitteln im Gelzustand den elektrischen Strom gut leiten, während in gerührtem Zustand die Leitfähigkeit praktisch gleich der des Lösungsmittels ist.

Zu dem Vorschlag von Herrn v. Engelhardt möchte ich bemerken, daß Gelfestigkeit und Binghamfließgrenze miteinander nicht ohne weiteres in Beziehung gesetzt werden sollten. Während die Gelfestigkeit sich auf einen statischen Gleichgewichtszustand bezieht, ist die Binghamfließgrenze aus stationären Fließvorgängen abgeleitet. So vermag z. B. eine Bentonitsuspension bei Schubspannungen, die erheblich geringer als die zur Zerreißung des Gels erforderliche Schubspannung sind, stationär zu fließen.

Ramsauer (Witten/Ruhr). Die Auffassung, daß der Thixotropie als Grundphänomen eine Verklebung von anisotropen Teilchen zu einem lockeren Gerüst zugrunde liegt, findet eine wesentliche Stütze durch die Einbeziehung der Reibungserscheinung bei Versuchen an Glas. Eine Verkle-

bung zu einem Gerüst heißt ja nichts anderes, als daß an der Berührungsstelle zweier Teilchen die Reibung sehr groß ist. An Glaspulver zeigt sich nun, daß die Erscheinung der Thixotropie nur in solchen organischen Flüssigkeiten erhalten wird, die einen großen Reibungswert an Glas haben. Diese Parallelität zeigt sich noch deutlicher beim Vergleich der Reibungswerte mit der Größe des Sedimentvolumens, das als eine Art Vorstufe der Thixotropie eine deutliche Parallele zu dieser zeigt, wie auch aus den von Prof. Hofmann gezeigten Tabellen ersichtlich war. Bei Betrachtung des Sedimentvolumens wird vor allem deutlich, daß in unpolaren Flüssigkeiten mit großem Sedimentvolumen und großer Reibung ein ganz geringer Zusatz einer polaren, an Glas grenzflächenaktiven Flüssigkeit bei gleichzeitiger erheblicher Senkung der Reibungsgröße zur Verminderung des Sedimentvolumens führt. Ebenso kann eine sehr kleine Menge eines aktiven Zusatzes eine thixotrop erstarrte Suspension spontan verflüssigen.

Pawlowski (Dormagen). Ich muß den Vorschlag von Herrn Engelhardt unterstützen, die Untersuchung die thixotropen Vorgänge sowohl in meßmethodischer als auch in theoretischer Hinsicht in nähere Beziehung zu allgemeinen rheologischen Problemen zu bringen. Die enge Verwandtschaft dieser Erscheinungen geht beispielsweise aus folgendem Vergleich hervor:

Ein thixotropes Gel und eine Suspension gestreckter Partikel wechseln, sofern sie zum Fließen gebracht sind, in einen thermodynamisch weniger stabilen inneren Zustand über: Im ersten Falle werden gewisse Strukturen zerstört, im zweiten tritt eine Orientierung der Partikel ein. Hört das Fließen auf, so setzt in beiden Substanzen eine Rückbildung des ursprünglichen thermodynamisch begünstigten Zustandes ein. Je nach der Größe der Rückstellzeit ergeben sich die aus der Rheologie her bekannten Erscheinungen. Bei einer praktisch unmessbaren Rückstellzeit stellt beispielsweise die Thixotropie ein thermodynamisches Analogon zu der Strukturviskosität dar. Das Einordnen der thixotropen Vorgänge in die allgemein rheologischen Erscheinungen wird nicht nur ein einheitliches Bild ermöglichen, sondern m. E. wird es sich auch in der Erforschung der Thixotropie selbst günstig auswirken.

Deuel (Zürich). Wie wirken organische Kationen auf die Thixotropie von Montmorillonit?

Auch Gele von Pflanzenschleimen können durch Schütteln verflüssigt werden.

Grießbach (Wolfen). Bei dem Eintrocknen von Bentonitsuspensionen nach Aufgießen auf eine Glasplatte erhält man verschiedenes Verhalten, je nachdem man vom Natrium- oder Kaliumbentonit ausgeht. Im Falle des Kaliumbentonits erhält man z. B. zusammenhängende Filme, die als Glimmerersatz verwendbar sind (Alsit), während bei Natriumbentonit der Zusammenhang verloren geht. Führt der Herr Vortragende diesen Unterschied auf eine primär weitergehende Aufteilung zurück oder was bieten sich sonst für Erklärungsmöglichkeiten?

G. Netzel (Grevenbroich). Ich möchte bemerken, daß z. B. bei Filterkuchen von Reisstärke, Braunkohle u. dgl., die kein Gel darstellen, bei einem bestimmten Wassergehalt (bei Reisstärke ca. 44% H_2O) ein Fließen und Aufhören der Saugwirkung beobachtet werden kann. Bei Anwendung von Druck wird der Filterkuchen wieder fest; nach dessen Nachlassen wieder fließend, und erstarrt nach Erreichen eines bestimmten Volumens. Eine Änderung der Ladung oder elektr. Bindekräfte dürfte hierbei ebensowenig eintreten wie andersartige Eigenschaften.

Das thixotrope Verhalten läßt sich jedoch dadurch beseitigen, daß dem diese Eigenschaft sonst aufweisenden Filterkuchen eine geringe Wassermenge aufgegeben und beim Weitersaugen in dem Moment, in dem das über dem Haufwerk befindliche Wasser in dem Kuchen verschwindet ein mechanischer Druck ausgeübt wird. Das Wasser wirkt hierbei gewissermaßen als Schmiermittel und ermöglicht eine dichtere Lagerung der Teilchen. Hiernach hört das thixotrope Verhalten auf, der Filterkuchen ist bröckelig und behält seine Raumform. Der Feuchtigkeitsgehalt läßt sich hierdurch auf 43 bis 43,5% herabdrücken. Thixotropie tritt also nur bei einer ganz bestimmten Konzentration auf und erstreckt sich auf einen geringen Bereich. Sie kann im oben angeführten Beispiel auf rein mechanischem Wege und mit physikalischen Mitteln beseitigt werden. Dieses läßt auf eine rein räumliche Ursache schließen (bestimmte Lagerung der Teilchen im größeren Abstand = größeres Porenvolumen vorher, bzw. kleinerer Abstand = kleineres Porenvolumen bei dichterer Packung hinterher) und bestätigt die Richtigkeit der von U. Hofmann vertretenen „Kartenhaus"-Anordnung.

H. Pamphe (Altötting, Obb.). Bei Suspensionen von Indanthrenfarbstoffen in wäßriger Glyzerinlösung, wie sie als „Suprafixteige" für Textildruck in den Handel kommen, macht sich Thixotropie oft störend bemerkbar. Ihre Aufhebung gelingt im allgemeinen mittels „Tamol" (Dinaphtylmethan-disulfosäure), welches, in geringen Mengen zugesetzt, das thixotrope System solcher Teige zum Einsturz bringt und seine Rückbildung verhindert. Die Tatsache, daß schon Spuren von Tamol genügen, um diese Wirkung hervorzurufen, ist bemerkenswert und wird bei der Theorie der Thixotropie zu berücksichtigen sein.

Schlußreferat U. Hofmann (Darmstadt).

Zu Erbring: Es ist durchaus denkbar, daß man auch die der Thixotropie ähnlichen Erscheinungen in sehr verdünnten Bentonitsuspensionen (vgl. Hauser) durch Ausbildung und Zerstörung von Gerüststrukturen deuten kann, weil sich ja, wie erwähnt, Kartenhäuser sehr voluminös bauen lassen.

Zu Sippel: Der stabile Endzustand einer Kaolinitsuspension ist die Ausbildung des dichten Sedimentes am Boden des Gefäßes, in dem die Kaolinitplättchen nach Möglichkeit flach aufeinander liegen. Diesem Endzustand kommt man auch durch Zentrifugieren näher, wie es in den im Vortrag geschilderten Versuchen gezeigt wurde. Es ist aber eine altbekannte Erscheinung, daß häufig vor dem thermodynamisch stabilen Endzustand instabile Zwischenzustände erreicht werden, wenn sie kinetisch leichter zugänglich sind. Im vorliegenden Fall ist es gar nicht so wenig einleuchtend, daß nach dem Aufschütteln einer Suspension die Bildung des labilen Zwischenzustandes zuerst in Gestalt eines Gerüstes erfolgt.

Bei organischen Hochmolekularen können die Verhältnisse infolge fadenartig biegsamer Gestalt oder anderer Oberflächeneigenschaften so verschieden von den über 100 A dicken Leisten oder Röhren des Halloysits sein, daß nicht unbedingt die gleichen Erscheinungen auftreten müssen. Daß aber auch organische Hochmolekulare thixotrope Gele bilden können, darauf hat Herr Deuel am Beispiel der Pflanzenschleime hingewiesen.

Zu Peter: Die Winklersche Methode dürfte zur Messung der Thixotropie an Kaolinitgelen nicht ganz ungeeignet sein, weil hier die Versteifungsgeschwindigkeit sehr viel stärker durch Änderung der Flüssigkeitsmenge als durch Änderung der Elektrolytkonzentration beeinflußt wird. Doch sind ohne Zweifel Messungen nach der Methode von Braune und Richter erwünscht. Bei Bentonit liegen die Verhältnisse anders, worauf im Vortrag hingewiesen wurde.

Zu Griessbach: Es ist bekannt, daß Na-Bentonit in Suspension mehr Wasser aufnimmt als K-Bentonit. Bei Batavit erfolgt sogar bei Gegenwart von K-Ionen keine nennenswerte innerkristalline Quellung mehr. Man kann sagen, daß K-Ionen diese Mineralien den echten Glimmern ähnlicher machen, die ja kein Wasser mehr zwischen die Silikatschichten aufnehmen. Vielleicht lassen sich die interessanten Beobachtungen an Bentonitfilmen in diesem Sinne durch die stärkere Schwindung des Na-Bentonits und den festeren Zusammenhalt des K-Bentonits erklären.

Aus der Chemischen Abteilung Dr. Madaus & Co., Köln

Die papierchromatographische Analyse als Hilfsmittel zur Erforschung pflanzlicher Inhaltsstoffe*)

I. Die Inhaltsstoffe von Hydrastis canadensis (zugleich als Beitrag zur Papierchromatographie der Alkaloide Berberin, Hydrastin, Hydrastinin, Canadin)

Von H. Erbring und W. Wulf

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Dezember 1951)

1.

Die papierchromatographische Untersuchungsmethode gehört heute mit zu den modernsten analytischen Verfahren des chemischen Laboratoriums. Ihr großer Vorzug gegenüber anderen Methoden ist, daß sie bei schonender Behandlung den gleichzeitigen Nachweis von chemisch sehr ähnlichen Stoffen in geringen Mengen gestattet, und zwar von Stoffen, die ehedem nur schwierig oder überhaupt nicht nebeneinander nachweisbar waren. Wenn ihre Anwendung bisher in Deutschland trotzdem noch keine allgemeinere Verbreitung gefunden hat, so liegt das im wesentlichen darin begründet, daß bis vor kurzem noch keine geeigneten Filterpapiere seitens der deutschen Hersteller zur Verfügung gestellt werden konnten, ein Nachteil, der seit kurzem jedoch erfreulicherweise behoben ist.

Die Papierchromatographie (Papyrographie[1]) beruht, geschichtlich gesehen, auf zwei Pfeilern, einerseits auf der von dem holländischen Forscher Goppelsroeder[2]) Ende des vorigen Jahrhunderts und zuvor schon von Schönbein[3]) in Vorschlag gebrachten „Kapillaranalyse“[4]) und andererseits auf der von dem genialen russischen Botaniker Tswett Anfang dieses Jahrhunderts veröffentlichten Ausführungsform der Adsorptionsanalyse, die von ihm damals schon als „chromatographische Methode“ oder kurz „Chromatographie“ bezeichnet wurde.[5]) Die heutigen modernen papierchromatographischen Verfahren gehen zurück auf Arbeiten der englischen Forscher Consden, Gordon und Martin[6]), die den Gedanken faßten, bei der Verteilungschromatographie zur Trennung von Stoffen, wie sie in den Jahren 1941—43 von Martin, Gordon und Synge[7]) speziell für Aminosäuren ausgearbeitet worden war, anstelle des Silikagels Papierstreifen zu ver-

*) Vorgetragen auf der Tagung der Kolloid-Gesellschaft am 29. und 30. September 1951.

[1]) Dent, C. E., Biochem. J. **43**, 169 (1948).

[2]) Goppelsroeder, F., siehe die Bände der Kolloid-Z. 4—6 (1909/10).

[3]) Schönbein, C. H. F., Verh. der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel 1861, III, 249.

[4]) Siehe hierzu H. Platz, Über Kapillaranalyse und ihre Anwendung im pharmazeutischen Laboratorium, (Leipzig 1922), sowie Schönbein-Rheinboldt, in Houben „Methoden“, 3. Aufl., 1, 291 (Leipzig 1925).

[5]) Siehe hierzu L. Zechmeister-L. v. Cholnoky, Die chromatographische Adsorptionsmethode (Wien 1938).

[6]) Consden, R., A. H. Gordon u. A. J. P. Martin, Biochem. J. **38**, 224 (1944).

[7]) Gordon, A. H., A. J. P. Martin und R. L. M. Synge, Biochem. J. **35**, 91, 1358 (1941).

wenden. Die Ergebnisse waren so überzeugend und überraschend — wobei es als glücklicher Zufall zu bewerten ist, daß die genannten Autoren als Papier gerade Whatman Nr. 1 gewählt hatten —, daß heute bereits ein sehr umfangreiches Schrifttum aus den verschiedensten Arbeitsgebieten über papierchromatographisch-analysierte Stoffklassen vorliegt, wie über Aminosäuren, Peptide, Proteine, Zucker, aromatische Amine und Phenole, Purine, Pyrimidine, Nukleotide, Porphyrine, Vitamine, organische Säuren, Alkaloide, Steroide, synthetische Farbstoffe, anorganische Substanzen und mehr.[8])

2.

Es sei zunächst eine kurze allgemeine Darstellung der theoretischen Grundlage der Papierchromatographie gegeben.

Bisher wurde allgemein angenommen, daß es sich bei dem Trenneffekt um eine reine Verteilungschromatographie handelt. Diese Annahme erschien deshalb besonders naheliegend, weil in der Mehrzahl der Fälle als flüssige Entwicklungsphasen Lösungen zweier nicht vollständig mischbarer Komponenten verwandt wurden, deren eine fast ausnahmslos aus Wasser bestand. In neuerer Zeit sind jedoch überraschenderweise gleich gute Trenneffekte beschrieben worden auch bei Anwendung von Lösungsmittelgemischen vollständiger Mischbarkeit, also bei Verwendung zweier oder mehrerer Komponenten ohne Mischungslücke, von denen allerdings die eine Komponente ebenfalls Wasser ist. Auch bei unseren eigenen Versuchen haben wir u. a. derartige Entwicklungssysteme benutzt. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache scheint es notwendig, darauf hinzuweisen, daß eine theoretische Behandlung ausschließlich als Verteilungschromatographie unseres Erachtens allein nicht angängig ist, wenn man nicht auf „Sekundärentmischungen" innerhalb der homogenen Flüssigkeitsphase, bestehend beispielsweise aus einem Gemisch Äthanol-Wasser, zurückgreifen will. Wir möchten vielmehr betonen, daß man prinzipiell zwischen zwei ineinandergreifenden, verschiedenartigen Gleichgewichtseinstellungen unterscheiden muß, und zwar zwischen dem Adsorptionsgleichgewicht zwischen der an der Zellulosefaser adsorbierten und in der sog. stationären Phase gelösten Substanzmenge und dem Verteilungsgleichgewicht des betreffenden Stoffes zwischen stationärer und beweglicher Phase. Da nun die bewegliche Phase (organische Komponente) laufend vom Ort der Gleichgewichtseinstellung abwandert, wird sich das Gleichgewicht ständig neu einstellen. Es bedeutet dies, daß der Stoff unter Durchlaufen ständiger neuer Gleichgewichte: Adsorption: Zellulosefaser/Lösung — sowie Verteilung: stationäre/bewegliche Phase allmählich in Richtung der Flüssigkeitswanderung sich fortbewegt. Die isotherme Wanderungsgeschwindigkeit wird somit durch drei Faktoren bestimmt, nämlich durch den Adsorptionskoeffizienten, durch den Verteilungskoeffizienten und durch die Sauggeschwindigkeit der verwandten Papiersorte.

Je nach dem betrachteten System wird der eine oder andere Mechanismus in den Vordergrund treten, so daß wir die Papierchromatographie einmal mehr als Verteilungschromatographie, das andere Mal mehr als Adsorptionschromatographie diskutieren sollten. Der letztere Mechanismus überwiegt zweifellos dann, wenn wir es, wie erwähnt, mit Lösungsmittelgemischen als Entwicklungsmedien aus Komponentensystemen völliger Mischbarkeit zu tun haben. Darüberhinaus aber wird man auch elektrochemische Vorgänge nicht gänzlich außer acht lassen können, die sich an der negativ aufgeladenen Grenzfläche der Papier- bzw. Zellulosefaser und dem kapillar sich fortbewegenden gelösten Stoff abspielen, wie aus der papierchromatographischen Analyse saurer oder basischer Farbstoffe hervorgeht[9]), und wie aus älteren kolloidchemischen Untersuchungen über das Wandern positiv oder negativ geladener kolloider Farbstoffpartikeln in Filterpapier bekannt ist*).

3.

Wenn man die vorhandenen experimentellen Möglichkeiten überblickt, die geeignet sind, Identitätsprüfungen an Drogen durchzuführen, so erkennt man die dringende Forderung nach charakteristisch einwandfreien Nachweisreaktionen. Noch schwieriger wird es, wenn man die pflanz-

[8]) Schrifttumangaben siehe insbesondere bei Biochemical Society Symposia No. 3 "Partition Chromatography", (Cambridge 1950), sowie F. Cramer, Monographie Nr. 64 zu „Angewandte Chemie" und „Chemie-Ingenieur-Technik" (Weinheim 1952) oder H. Hellmann, Z. für die gesamte Innere Medizin **6**, 577 (1951).

[9]) Zahn, H., Textil-Praxis **1951**, 127.

*)In diesem Zusammenhang ist vielleicht auch die kürzlich von R. Auerbach veröffentlichte Arbeit über das Auftreten von Gravitationspotentialen von Interesse. Kolloid-Z. **124**, 181 (1951).

lichen Extrakte oder Tinkturen einer Beurteilung unterziehen will. Hier gelingt es nur in wenigen Fällen, etwa vorhandene Identitätsprüfungen aus der Pharmakognosie auf die galenischen Zubereitungen zu übertragen. Die Angaben in den Arzneibüchern der verschiedenen Länder über die Prüfungsvorschriften von Extrakten sind gleichfalls sehr unzureichend, so daß im Schrifttum wiederholt neue Anregungen für Prüfungsmöglichkeiten von Drogen wie Extrakten angetroffen werden. In diesem Zusammenhang verdienen beispielsweise die kürzlich von J. Steiner[10]) veröffentlichten fluoreszenzanalytischen Identitätsprüfungen mit Hilfe von Tüpfelreaktionen auf Filtrierpapier in ultraviolettem Licht besondere Beachtung, also Untersuchungsmethoden, die die Inhaltsstoffe der Drogen und damit auch der drogenfreien Extrakte und Tinkturen in den Mittelpunkt stellen, und nicht analytische Prüfungen, die an die Zellstruktur gebunden sind.

Wir sind in unserer Problemstellung einen Schritt weitergegangen und haben die papierchromatographische Methode als Untersuchungsmethode pflanzlicher Extrakte eingesetzt, wobei wir außer einer möglichen Testung oder Identifizierung arzneipflanzlicher Extrakte oder Tinkturen uns zugleich die Frage stellten, genauere Auskünfte über die Inhaltsstoffe einzelner Pflanzen oder Pflanzenteile zu erlangen. Von W. Lang[11]) wurde die papierchromatographische Methode vor kurzem gleichfalls zur Untersuchung pflanzlicher Zubereitungen vorgeschlagen. Er arbeitete jedoch nicht nach der genauen Vorschrift der Methode der Papierchromatographie, sondern brachte auf das Papier als Basis schmale Streifen der zu untersuchenden Lösungen, wodurch naturgemäß bei der Entwicklung verschwommene und verwaschene Zonen entstehen müssen und keine für ein typisches P.C.Gramm[12]) charakteristischen eng begrenzten Flecken. Trotzdem konnte er bereits aufschlußreichere Bilder erhalten als nach der alten kapillaranalytischen Methode nach Goppelsroeder.

In dieser I. Mitteilung sollen unsere an Hydrastis canadensis L. erhaltenen p. c. graphischen Ergebnisse mitgeteilt werden. Hydrastis can., eine zur Familie der Ranunkulazeen gehörende Pflanze, enthält an bisher nachgewiesenen Bestandteilen Hydrastin, Hydrastinin (sekundär?), Berberin, Canadin, Mekonin, freie Phytosterine, Zukker, Fett, Harze und ätherische Öle. Im wesentlichen kam es uns auf eine p. c. graphische Erfassung der Hauptbestandteile, der Alkaloide Berberin, Hydrastin, Hydrastinin sowie gegebenenfalls Canadin an. Unsere Ergebnisse können damit zugleich über die engere Problemstellung hinaus als experimenteller Beitrag zur p. c. graphischen Erfassung sowie Bestimmung der genannten Alkaloide betrachtet werden. Als Nachweismethode benutzten wir das Fluoreszenzvermögen der genannten Alkaloide bei Betrachtung im U. V. Licht (3660 Å).

R. Munier und M. Macheboeuf[13]) befaßten sich mit einer ähnlichen Fragestellung, sie führten mikrochromatographische Untersuchungen an einer Reihe von Reinalkaloiden durch, insbesondere, um den Einfluß der Dissoziationskonstanten biologischer Stickstoffbasen auf Lage und Größe der Flecken im Papier zu studieren. Ihre Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den von uns erhaltenen, wie im Verlauf der Arbeit noch besonders diskutiert werden wird. P. Karrer und H. Schmid[14]) sowie W. C. Evans und M. W. Partridge[15]) haben die Verhältnisse bei einer anderen Gruppe von Alkaloiden und zwar bei Curarealkaloiden sowie bei Hyoscin und Hyoscyamin papierchromatographisch studiert. M. Bouchardy[16]) verwandte die verschiedensten Entwicklungsflüssigkeiten zur Charakterisierung einiger pflanzlicher Tinkturen, u. a. auch Hydrastintinktur, wobei jedoch eine Identifizierung von Inhaltsstoffen fehlt. A. Jermstad und K. B. Jensen[17]) untersuchten die Inhaltsstoffe von Aconitum. Auf ihre Ergebnisse soll in der vorliegenden Arbeit nicht näher eingegangen werden.

[10]) Steiner, J., Pharm. Acta Helvetiae **26**, 107 (1951).
[11]) Lang, W., Deutsche Apothekerzeitung **91**, 125 (1951).
[12]) Abkürzung für Papierchromatogramm.
[13]) Munier, R. und M. Macheboeuf, Bull. Soc. Chim. Biol., **31**, 1144 (1949), **32**, 193, 904 (1950).
[14]) Karrer, P. und H. Schmid, Helv. Chim. Acta **33**, 512 (1950).
[15]) Evans, W. C. und M. W. Partridge, Quart. J. Pharm. Pharmacol. **21**, 126 (1948).
[16]) Bouchardy, M., Pharm. Acta Helv. **26**, 360 (1951).
[17]) Jermstad, A. und K. B. Jensen, Pharm. Acta Helv. **26**, 22 (1951).

4.

Die von uns benutzte Chromatographiekammer ist schematisch in Abb. 1 abgebildet. Im Prinzip entspricht diese einem Modell, wie es von der Firma W. Vetter, Heidelberg, bezogen werden kann.

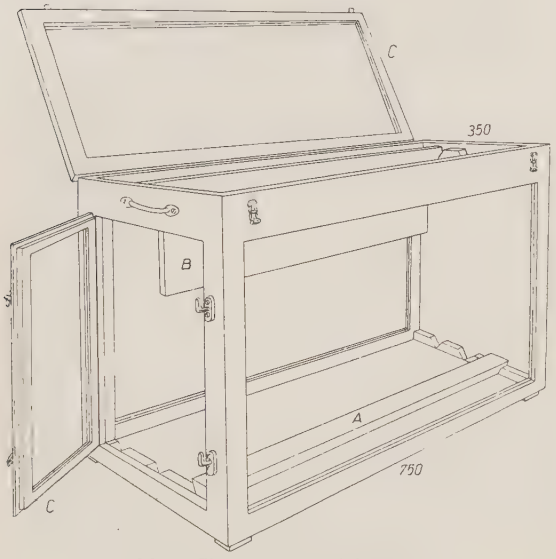


Abb. 1 Chromatographiekammer

Wir haben jedoch einige Verbesserungen angebracht, indem wir auch Vorrichtungen für aufsteigende Chromatographie einbauten und eine Seite als zu öffnendes Fenster umänderten. Dies hat den Vorteil, daß Füllen, Entleeren, Auswechseln der emaillierten Tröge A bequem vorgenommen werden können. Während des Versuches ist die Kammer durch eine geeignete Schwammgummidichtung C gegen Verdunstung abgeschlossen. Wir arbeiten hauptsächlich nach der Methode der aufsteigenden Chromatographie. Von den von uns geprüften Papieren eignete sich das deutsche Papier Schleicher & Schüll Nr. 2043 b sehr gut für unsere Zwecke.

Mit Hilfe einer Mikropipette brachten wir 4 Kubikmillimeter an einer vorher markierten Stelle 4 cm vom unteren Papierrand entfernt auf. In seitlicher Entfernung von 4 cm konnte ein nächster Startpunkt angebracht werden. Nach Eindunstung der Startflecken wird das Papier an einem Brett B befestigt, das in die oberen Ausschnitte des Kastens gehängt wird, die zugleich auch zur Aufnahme der Tröge dienen können, wenn nach der absteigenden Methode gearbeitet werden soll. Hierauf wird ein zweiter Papierbogen, der mit der Lösung der Entwicklungsphase völlig getränkt ist, in gleicher Weise wie der Versuchsbogen im Kasten befestigt. Durch das Einbringen dieses Bogens wird erreicht, daß die Atmosphäre sich mit der zur Entwicklung benutzten Flüssigkeit schnell sättigt, schneller als durch Einstellen von Schalen auf dem Boden der Kammer. Nach einigen Minuten werden die Tröge A (von denen nur einer in der Abbildung eingezeichnet ist) mit der Entwicklungsphase gefüllt und die Kammer geschlossen. Die Papierbogen tauchen dann in die Entwicklungsflüssigkeit ein, die Startflächen befinden sich ca. 2 cm oberhalb des Meniskus.

Die Flüssigkeit wandert in das Papier hinein und nimmt die im Startflecken vorhandenen Substanzen je nach ihren Löslichkeitsverhältnissen in der wäßrigen und organischen Phase oder aber je nach ihrem Adsorptionsverhalten zur Zellulose verschieden schnell mit. Unter der Voraussetzung, daß auf dem P. C. Gramm scharf begrenzte Flecken entstehen, ist das Verhältnis der Wanderungsstrecke des einzelnen Stoffes zur Wanderungsstrecke der Lösungsmittelfront unabhängig von der Dauer des Versuches, unabhängig also von den absoluten Wanderungsstrecken und wird somit zu einer Stoffkonstanten.

Diese Konstante (beispielsweise 0,5, wenn der entstandene Flecken 10 cm vom Startpunkt entfernt bei einer Steighöhenfront des Lösungsmittels von 20 cm liegt) wird mit den Buchstaben R_f bezeichnet, wobei es notwendig ist, die Versuchsbedingungen wie Zusammensetzung der Entwicklungsflüssigkeit, Temperatur und Papiersorte zugleich anzugeben. Wir benutzten als pflanzlichen Extrakt ein Perkolat aus der getrockneten und pulverisierten Wurzel von Hydrastis, wobei wir mit 60 proz. Alkohol im Verhältnis 1 : 10 perkolierten. Die zum Vergleich herangezogenen Einzelalkaloide waren Reinalkaloide des Handels.

Als Flüssigkeitsgemisch zur p. c. graphischen Entwicklung verwandten wir 20% wässr. Phenol, wassergesättigt. Butanol, Butanol-Wassergemische unter Zusatz sowohl von Eisessig wie Ammoniak, wassergesättigt. Collidin (2,4,6-Trimethylpyridin) und endlich 94 proz. Äthanol. Die besten Ergebnisse wurden mit dem Collidin/Wassergemisch sowie mit 94 proz. Äthanol erzielt.

Als Papier benutzten wir neben denjenigen der Fa. Whatman hauptsächlich Schleicher & Schüll 2043 b. Die nachstehenden Abbildungen beziehen sich auf diese letztere Papiersorte. Die Lage der Flecken ermittelten wir mit Hilfe des Fluoreszenzvermögens der bezeichneten Alkaloide. Die Ergebnisse beziehen sich auf Zimmertemperatur 20°C.

5.

In Abb. 2 zeigen wir die P. C. Gramme, entwickelt mit wassergesätt. Collidin, und zwar einmal des pflanzlichen Extrakts, das andere Mal des reinen Berberin, Hydrastinin und Hydrastin.[18]) Das Bild der pflanzlichen Tinktur zeigt einen intensiv gelb fluoreszierenden scharf begrenzten Flecken mit einem $R_f = 0{,}47$ und einer blau fluoreszierenden Aufhellung an der Lösungsmittelfront, also einem Stoff oder Stoffgemisch mit einem $R_f \sim 1$. Dieses Bild ist für Hydrastis-Tinktur in jeder Beziehung typisch und

[18]) Sämtliche Abb. sind vergrößerte Schwarzweiß-Abzüge von unter U. V. Beleuchtung aufgenommenen Agfa-Color-Negativen, deren Herstellung uns nach Überwindung anfänglicher Schwierigkeiten gelang und a. a. O. beschrieben werden soll.

beliebig reproduzierbar. Aus Abb. 2 sind weiterhin ersichtlich die P. C. Gramme von reinem Berberin, Hydrastin und Hydrastinin. Hierbei machten wir folgende Beobachtung: Entgegen der im Schrifttum wiederholt angetroffenen Feststellung, Hydrastin fluoresziere intensiv leuchtend blau[19]), müssen wir hervorheben, daß reines Hydrastin nicht fluoresziert. Die Fluoreszenz macht sich im Papier erst nach 24—48 Stunden bemerkbar[20]). Wie wir durch entsprechende Oxydationsversuche, bei denen noch höher oxydierte tiefblau fluoreszierende Stoffe auftreten können, feststellten,

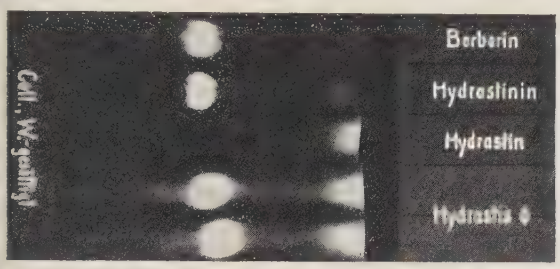


Abb. 2 Papierchromatogramme von Hydrastis canadensis L. Entwickler: wassergesätt. Collidin

handelt es sich hier um einen Oxydationsvorgang, beschleunigt durch die Fixierung an der Celluloseoberfläche, so daß die nach der entsprechenden Zeit auftretende blaue Fluoreszenz nicht dem Hydrastin, sondern dem entstandenen Hydrastinin eigen ist. Entsprechend dieser Tatsache beobachten wir bei der Chromatographie des reinen Hydrastinins von Anfang an die leuchtend blaue Fluoreszenz des wandernden scharf begrenzten Hydrastininfleckens. Das Hydrastinin wandert hierbei gleich schnell wie reines Berberin, so daß die R_f-Werte beider Alkaloide, wie die Abb. zeigt, korrespondieren. Die Chromatographie des reinen Hydrastin dagegen läßt nach der Versuchszeit (ca. 8 Stunden) bei Betrachtung im U. V. Licht keinerlei Differenzierung erkennen. Erst nach zwei Tagen entsteht die blaue Fluoreszenz in der Lösungsmittelfront, so daß hier das Hydrastin indirekt durch das entstandene Hydrastinin nachweisbar wird.

In unserem Pflanzen-P. C. Gramm „Hydrastis ϕ" verdeckt, wie die Abb. zeigt, der stark fluoreszierende Berberinflecken das blau fluoreszierende Hydrastinin, sofern dieses von Anfang an in dem pflanzlichen Extrakt vorliegt. In der Lösungsmittelfront ist mit der beweglichen organischen Collidinphase das Hydrastin und, wie durch eine weitere Versuchsreihe ermittelt wurde, das Canadin schnell mit nach oben gewandert. Canadin gibt, allein chromatographiert, unmittelbar in der Lösungsmittelfront eine schmale, eng begrenzte Fluoreszenzzone, $R_f = 1$. Daß Hydrastinin und Berberin gleich schnell wandern, somit gleiche R_f-Werte ergeben, haben R. Munier und M. Macheboeuf[21]) ebenfalls festgestellt. Sie finden im Lösemittel n-Butanol/Eisessig/Wasser für beide Alkaloide die Werte 0,29 bzw. 0,24.

Berücksichtigt man, daß bei der Papierchromatographie nur mit weitgehend reinen elektrolyt- bzw. salzfreien Substanzen gearbeitet werden soll, wir andererseits jedoch die Extrakte heranziehen wollten, wie sie bei der Zubereitung anfallen, so wird man zustimmen, daß die Ergebnisse in Abb. 2 als recht zufriedenstellend zu bewerten sind. Berücksichtigt man fernerhin, daß Lage und Begrenzung der P. C. Flecken von Alkaloiden in ganz besonderem Maße durch die Azidität der Lösung beeinflußt werden, so erscheinen auch in dieser Hinsicht die vorliegenden p. c. graphischen Ergebnisse als durchaus zuverlässig.

Es lag nicht in der Zielsetzung unserer Arbeit, den Einfluß des p_H der Entwicklungsphase auf Größe, Begrenzung und Schweifbildung der Alkaloidflecken eingehender zu untersuchen, als vielmehr die Frage zu klären nach Leistung der P. C. Methode bei pflanzlichen Zubereitungen und Aufklärung der gegebenenfalls auftretenden P. C. Flecken zur Analyse der Arzneipflanze.

6.

Neben anderweitigen oben angegebenen Entwicklungsgemischen verwandten wir, wie erwähnt, auch Äthylalkohol/Wasser, demnach ein Lösemittelgemisch mit unbegrenzter Mischbarkeit. Das P. C. Gramm zeigt Abb. 3. Wir beobachten hier den folgenden Verlauf: Zunächst entwickelt sich die gelb fluoreszierende Berberinzunge. Bei weiterer Chromatographierung löst sich aus dieser der blau fluoreszierende Hydrastininflecken. Wiederum nach ca. 2 Tagen wird darauf

[19]) Siehe z. B. auch J. Steiner, loc. cit.

[20]) Auch A. Kuhn und G. Schäfer (Pharm. Zeitg. **28**, 357 (1935) schrieben bei Deutung ihrer kapillaranalytischen Befunde als Fluoreszenzträger für eine schmale blaue Randzone, bestehend aus Hydrastin, Hydrastinin, letzterem Stoff die Wirkung zu.

[21]) Munier, R. und M. Macheboeuf, Bull. Soc. Chim. Biol. **31**, 1144 (1949).

der zweite (obere) Flecken sichtbar (Hydrastin). Der Befund mit reinem Hydrastin stimmt damit völlig überein mit unserer beim Collidin-Versuch gemachten Beobachtung: Sichtbarwerden des Hydrastin-Flekkens erst nach zwei Tagen (Oxydationsvorgang, Erkennung als Hydrastinin). Die zum Vergleich herangezogenen drei Reinalkaloide erfordern keine zusätzliche Erklärung. Sie sind für die Analyse des P.C. Gramms des Pflanzenextraktes in jeder Beziehung eindeutig.

mit Collidin/Wasser (Startpunkt wie üblich 4 cm von der Ecke des Papierbogens), drehten anschließend den Papierbogen um 90° und chromatographierten von neuem mit Äthanol/Wasser (94% Alkohol). Bei der zweiten Chromatographie löst sich nach einigen Stunden aus dem diffus zur Zunge werdenden Berberinflecken mehr und mehr ein intensiv blau fluoreszierender Flecken. Dieser kommt dem Hydrastinin zu, das im Collidingemisch mit dem Berberin gleich schnell wandert, im Alkoholgemisch dage-

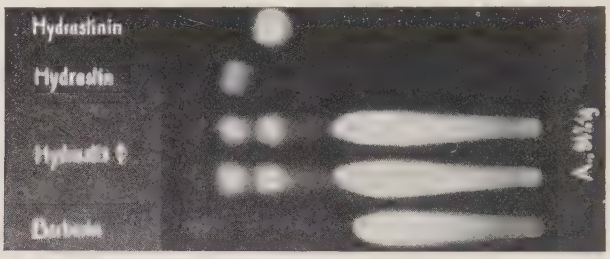


Abb. 3 Papierchromatogramme von Hydrastis canadensis L.
Entwickler: Athylalkohol/Wasser

Die R_f-Werte betragen hier für Hydrastin 0,87, für Hydrastinin 0,76. Das Canadin ist infolge seiner geringen Konzentration als schwach wahrnehmbare, gelblich fluoreszierende Stelle zwischen den beiden Flecken in der Abb. nicht deutlich zu erkennen.

gen sich deutlich von letzterem differenziert. Damit sind sowohl die die pflanzliche Zubereitung Hydrastis wie die Untersuchung der genannten Alkaloide betreffenden im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit stehenden Verhältnisse papierchromatographisch weitgehend aufgeklärt.

7.

Zur vollständigen Aufklärung der beiden P.C. Gramme des Pflanzenextraktes fehlt noch der Beweis, daß der Berberinflecken das in der pflanzlichen Zubereitung von Anfang an bereits vorhandene Hydrastinin überdeckt (Abb. 2). Der Existenznachweis als solcher war durch Abb. 3 erbracht. Zur weiteren Analyse führten wir daher eine zweidimensionale Chromatographie durch (Abb. 4). Wir chromatographierten zunächst

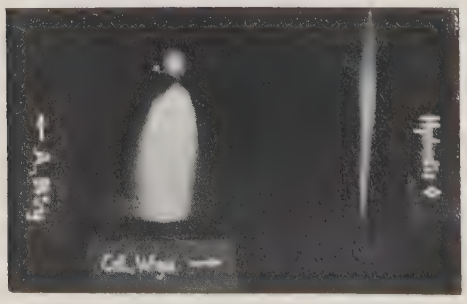


Abb. 4 Zweidimensionale Chromatographie

8.

Eingangs der Arbeit hoben wir hervor, daß je nach Auswahl des chromatographierenden Lösemittelgemisches Verteilungs- oder Adsorptionsgleichgewichte auf die Wanderungsgeschwindigkeit entscheidenden Einfluß ausüben. Zur Unterstützung dieser Aussage haben wir einige ergänzende Messungen durchgeführt, und zwar haben wir die Fluoreszenzintensitäten von reinem Berberin- und Hydrastininsalz bei Berührung mit dem verwandten Papier Schleicher & Schüll 2043 b in Abhängigkeit von der Alkaloidkonzentration gemessen. Wir verfuhren nach der bei Adsorptionsmessungen üblichen Methodik.

Verwandt wurde das Zeiss-Pulfrich-Photometer, als Lichtquelle diente die Quecksilberlampe „HQE". Beim Berberin wurde neben dem U. V.-Filter zusätzlich der Fluoreszenzstandard „gelb-grün", beim Hydrastinin „blau" vorgeschaltet, bei letzterem außerdem noch das Filter L 3.

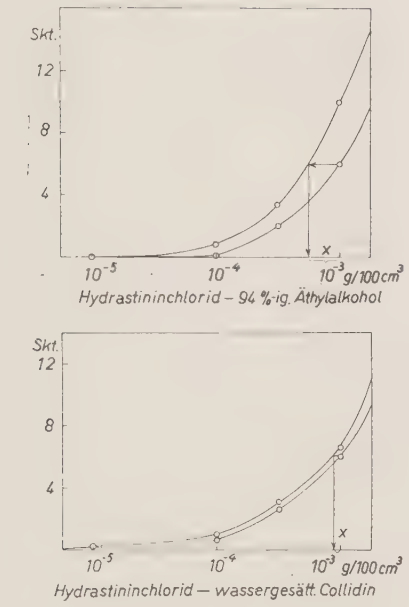
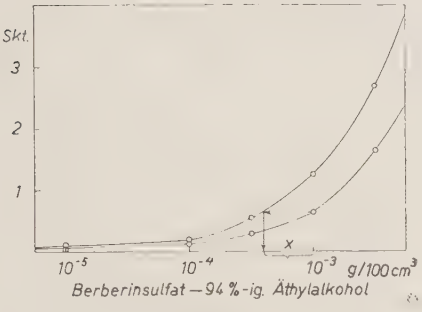


Abb. 5 Fluoreszenzintensität als Restaktion der Konzentration



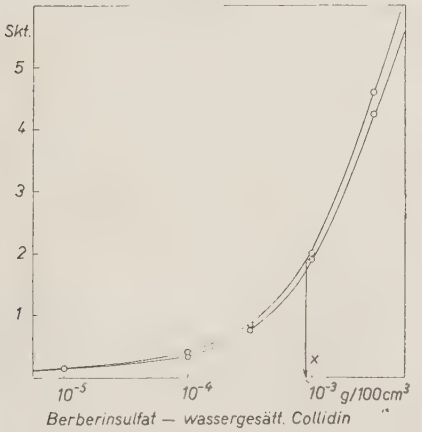


Abb. 6 Fluoreszenzintensität als Funktion der Konzentration

Auf den Abszissen der Abb. 5 und 6 sind die Alkaloidkonzentrationen in g/100 ccm, auf den Ordinaten die Fluoreszenzintensitäten in Skalenteilen eingetragen. Die oberen Kurven beziehen sich auf die Alkaloidausgangskonzentrationen. Die Differenz beider, angezeigt durch den x-Wert in den Abb., entspricht somit der durch das Papier (bezogen auf 1 g) jeweils adsorbierten Menge.

In Übereinstimmung mit unseren p. c. graphischen Befunden erkennen wir, daß beim wassergesätt. Collidin ein außerordentlich geringer Adsorptionseffekt vorliegt, während er im Äthylalkohol/Wasser-System sehr viel größere Werte zeigt. Im ersteren Fall haben wir daher vorherrschend mit Verteilungsgleichgewichten zu tun, im letzteren Fall offensichtlich auch mit Adsorptionsvorgängen, wobei hier für das Auftreten von Schwanz- oder Fleckenbildung die Dissoziationskonstante noch zusätzlich als maßgeblicher Faktor hinzukommt. Durch die von uns herangezogene adsorptionsanalytische Untersuchung der Papierchromatographie konnte somit ein wertvoller experimenteller Beitrag für die Betrachtung der Erscheinung in ihrer Gesamtheit erhalten werden, da neben der allgemeinen Phänomenologie auch dem physikalisch-chemischen Geschehen ein besonderes Interesse gewidmet wurde, wie beispielsweise der Rolle der Adsorption für das Zustandekommen des Effekts.

Zusammenfassung

Die physikalisch-chemischen Vorgänge bei der papierchromatographischen Analyse werden kurz erörtert.

Eine verbesserte Apparatur zur serienmäßigen Herstellung von Papierchromatogrammen wird beschrieben.

Als Beispiel für die Analytik pflanzlicher Zubereitungen ist die papierchromatographische Charakterisierung und Identifizierung der Hauptwirkstoffe von Hydrastis canadensis L., der Alkaloide Berberin, Hydrastin, Hydrastinin und Canadin angeführt.

Zwecks Unterscheidung zwischen Verteilungs- und Adsorptionschromatographie wird der Adsorptionseffekt an Schleicher & Schüll 2043 b von Berberin- und Hydrastininsalz aus Äthylalkohol- und Collidinlösung durch photometrische Messung der Fluoreszenzintensitäten ermittelt.

Institut für Anorganische Chemie der Universität Münster

Über den elastisch-plastischen Schwefel*)

Von H. Specker

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 30. September 1951)

In der flüssigen Schwefelschmelze besteht bekanntlich ein Gleichgewicht zwischen S_μ und S_λ, wovon die eine Modifikation S_λ aus Molekeln mit 8 Atomen besteht und in CS_2 löslich ist. Für den μ-Schwefel, den man bei schneller Abkühlung dieser Schmelze als elastisch-plastischen Schwefel erhält, und der in CS_2 fast unlöslich ist, nimmt man an, daß er aus langen Schwefelketten besteht. Hierfür sprechen u. a. folgende experimentelle Beweise[1]).

1. Die außerordentlich hohe Viskosität ist charakteristisch für langkettige Polymere.

2. Flüssiger Schwefel zeigt „Struktur-Viskosität".

3. Der abgeschreckte μ-Schwefel läßt sich zu elastischen Fäden ausziehen, die auf das 6—8-fache dehnbar sind und dann ein Röntgenfaserdiagramm zeigen.

Ob diese Ketten offene Enden haben, oder ob es sich um sehr große langgestreckte Ringe handelt, soll hier nicht erörtert werden.

Andere Befunde sprechen auch für die Existenz kürzerer Ketten als S_8 in der Schmelze, die aber in diesem Zusammenhang nicht interessieren.

Die Fragestellung beim μ-Schwefel bzw. elastisch-plastischen Schwefel ist folgende:

1. Wieviel % S_μ sind in der Schmelze?

2. Wie lang sind die Schwefelketten?

In der flüssigen Schmelze sollen nach Angaben von Smith u. a. bei 119° 4%, bei 160° 11% und bei 440° etwa 40% des polymeren μ-Schwefels vorhanden sein[2]), nach neueren Befunden[3])[4]) maximal 50—51% μ-Schwefel. Diese Werte wurden einmal aus experimentellen Ergebnissen durch Abschrecken einer brennenden Schwefelschmelze und Herauslösen des löslichen Anteils mit CS_2 und ferner aus thermodynamischen Berechnungen von Eyring angegeben.

Man wird mit Recht diese Ergebnisse anzweifeln dürfen; denn während der Extraktion wird bei reinen Schwefelschmelzen eine Verschiebung des Gleichgewichtes $S_\mu \rightleftarrows S_\lambda$ nicht zu vermeiden sein. Auch andere Gründe sprechen für eine andere Lage des Gleichgewichtes $S_\mu \rightleftarrows S_\lambda$. So beträgt nach Ewell und Eyring[5]) die mittlere Molekülgröße in der gesamten Schwefelschmelze bei 350° 36 Schwefelatome. Diese beiden Autoren errechnen diesen Wert aus einer Beziehung zwischen Aktivierungsenergie des elementaren Fließprozesses und der Verdampfungswärme. Die so nach Eyring erhaltene Zahl, also S_{36} über die gesamte Schmelze, steht aber im Widerspruch zu den Angaben in der Literatur über das Gleichgewicht zwischen S_μ und S_λ und zu den Angaben von Eyring, daß maximal 40 bzw. 50% S_μ in der Schmelze vorhanden ist, wie eine einfache Rechnung zeigt:

N Gesamtzahl der Atome in der Schmelze
α Anteil an S_λ, also S_8
$1-\alpha$ Anteil S_μ
n mittlerer Polymerisationsgrad des μ-Schwefels
$\bar{n}$ mittlerer Polymerisationsgrad der gesamten Schmelze
Z Gesamtzahl aller Molekel.

Daraus ergibt sich zunächst:

und daraus

$$Z = \frac{N \cdot \alpha}{8} + \frac{N(1-\alpha)}{n}$$

$$\bar{n} = \frac{N}{Z} = \frac{1}{\frac{\alpha}{8} + \frac{1-\alpha}{n}};$$

$$\bar{n} = \frac{8}{\alpha} = \frac{8}{0.6} = 13{,}33 \quad n \to \infty$$

Legt man 40% S_μ zu Grunde und nimmt man $n = \infty$ an, so folgt $\bar{n} = 13{,}33$; 50% S_μ $\bar{n} = 16$, 60% $n = 20$, 70% $n = 26$ und 80% $n = 40$. Stimmt demnach die Größe des mittleren Molgewichtes in der gesamten Schmelze nach Eyring, also 36 Schwefelatome, dann muß die Schmelze aus etwa 80% S_μ und 20% S_λ bestehen. Es soll hier allerdings erwähnt werden, daß die Gültigkeit der Eyringschen Beziehung für

*) Vorgetragen auf der Tagung der Kolloid-Gesellschaft am 29. und 30. September 1951.

[1]) Powell, R. E. u. H. Eyring, J. Am. Soc. **65**, 648 (1943); dort auch weitere Literaturangaben.

[2]) Smith, A. und Mitarbeiter, Z. phys. Chem. **42**, 469 (1903); **52**, 602 (1905); **61**, 200, 209 (1908); **77**, 661, (1911).

[3]) Hammink, D. L., W. Cousins u. E. Langford. J. Chem. Soc. 797 (1928).

[4]) Powell u. Eyring l. c.

[5]) Ewell, H. u. H. Eyring. J. Chem. Phys. Vol. 5, 726 (1937).

alle Temperaturbereiche von Luther[6]) und Telang[7]) in Zweifel gezogen wird. Unsere Versuche über die Lage des Gleichgewichtes von S_μ und S_λ, die noch nicht ganz zum Abschluß gebracht sind, sprechen dafür, daß ein erheblich größerer Anteil S_μ in den Schwefelschmelzen vorhanden ist.

Die zweite Frage beim elastisch-plastischen Schwefel ist die Frage nach dem Molgewicht. Auch hier liegt nach Powell und Eyring[1]) eine Angabe vor. Sie berechnen aus Gleichgewichtsbeziehungen und der Floryschen Gleichung zwischen Viskosität und Molgewicht die Kettenlänge des μ-Schwefels in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 1000 und 10000 S-Atomen.

Man wird sich fragen, ob bei diesem so komplexen Problem der Viskositätsanoma der Schwefelschmelzen, wo vor allen Dingen die experimentellen kalorischen Daten noch ganz fehlen, die von Powell und Eyring geführten Schlüsse strenge Gültigkeit haben, und ob nicht auf anderem Wege das Molekulargewicht des elast. Schwefels annähernd bestimmt werden kann. Es erscheint mir, daß hier eine Untersuchung des Festkörpers Auskunft geben könnte, und man die elastischen Eigenschaften des hochpolymeren Schwefels nach dieser Richtung hin auswerten kann.

Die elastischen Eigenschaften des Schwefels wurden bereits von I. Strong[8]), K. H. Meyer[9]) und besonders eingehend von Sakurada und Erbring[10]) untersucht. Alle Autoren stellten im gedehnten und ungedehnten Zustand weitgehende Ähnlichkeit des elastisch-plastischen Schwefels mit dem natürlichen Kautschuk fest. Nun ist bekannt, daß sich der Schwefel bei Zimmertemperatur und besonders bei mechanischer Beanspruchung sehr schnell in die kristalline Form umwandelt. Außerdem lassen sich die elastischen Eigenschaften des reinen Schwefels, ähnlich wie beim unvulkanisierten Kautschuk nur schwierig untersuchen, da auch bei geringer Verformung immer plastisches Fließen mit eintritt. Beim Kautschuk geht man so vor, daß die elastischen Eigenschaften an schwach vulkanisierten Kautschukproben untersucht werden. Ähnliches läßt sich auch beim Schwefel anwenden. Im Phosphor, Phosphorpentasulfid, Arsentri- und Pentasulfid wurden „Vulkanisierungsmittel" für den elastischen Schwefel gefunden. Der mit diesen Zusätzen versehene Schwefel konnte in seinen elastischen Eigenschaften bequem untersucht werden und blieb monatelang stabil. Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit der elastischen Eigenschaften der S-P-Schmelzen vom Phosphorgehalt.

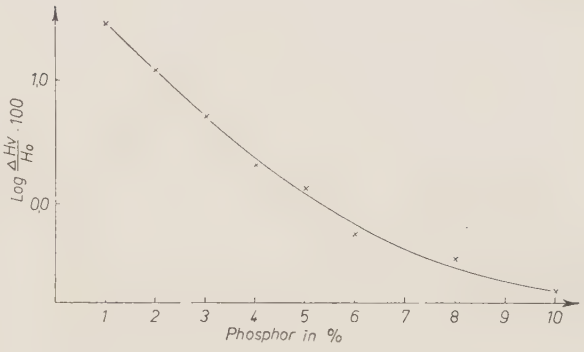


Abb. 1

Die Belastungszeit war 30 Sekunden. Der E-Modul wurde direkt aus der reziproken Verformung berechnet, da die Belastung 1 kg/cm² betrug.

Man wird die Verformungskurve, die von 0,8—8% P durchgemessen wurde, auf den Phosphorgehalt Null extrapolieren dürfen, um den E-Modul des reinen elastischen Schwefels zu berechnen. Man erhält dann einen E-Modul von 0,8—2 kg/cm², wie neueste Messungen ergaben.

Es gibt nun nach Kuhn eine Beziehung zwischen E-Modul und Molgewicht, oder besser zwischen E-Modul und „Netzbogengewicht" hochelastische Körper: $E = \frac{3RT \cdot \varrho}{M}$. Setzt man die gefundenen Werte in die Kuhnsche Gleichung ein, so ergibt sich ein Molgewicht von mindestens 60—150000.

Es fragt sich, ob man berechtigt ist, die Kuhnsche Formel beim Schwefel anzuwenden, da sie nur für ideale Kautschuke strenge Gültigkeit hat. Der entscheidende Unterschied zwischen Kautschukelastizität und der Elastizität kristalliner Stoffe besteht bekanntlich, wie aus der Gleichung hervorgeht, darin, daß bei der ersteren der E-Modul mit steigender Temperatur zunimmt, bei der letzteren abnimmt. Die Zunahme des E-Moduls mit steigender Temperatur beim elastischen Schwefel wurde bereits von Strong qualitativ nachgewiesen, von uns wurde sie nochmals bestätigt.

[6]) Luther, H., Ang. Chem. **61**, 405 (1949).
[7]) Telang, M. S., J. Chem. Phys. **15**, 885 (1947).
[8]) Strong, M. D., J. Phys. Chem. **32**, 1225 (1928).
[9]) Meyer, K. H. u. Y. Go, Helv. Chim. Acta **17**, 1481 (1934).
[10]) Sakurada, K. u. H. Erbring, Kolloid-Z. **72**, 1291 (1935).

Bei einem Molgewicht von 60—150000, wie es sich aus den elastischen Messungen ergibt, besteht eine Schwefelkette aus mindestens 2000—5000 Schwefelatomen. Diese Zahl stimmt mit den eingangs erwähnten Berechnungen von Eyring gut überein.

Zur Methodik ist noch folgendes zu sagen: Die Schwefelschmelzen wurden auf 400° C erhitzt und direkt in die für die Meßapparatur benötigte Form gegossen. Die Messungen wurden mit einer verbesserten Elastometereinrichtung des Höppler-Konsistometers durchgeführt. Die Beobachtungen von Sakurada und Erbring, daß die mechanischen Eigenschaften des elastisch-plastischen Schwefels weitgehend von der „Vorgeschichte" der Schmelze, Erhitzungsdauer, Temperatur usw. abhängig sind, wurden in allen Teilen bestätigt. Aus dem Grunde waren die Versuchsbedingungen genauestens einzuhalten.

Diskussionsbemerkungen:

Schenk (Hannover). Ich stimme Herrn Specker zu, daß die Smithschen Werte sicher zu niedrig sind. Es sind in der Literatur erheblich höhere Werte bekannt. Ob in der Schmelze ein echtes Gleichgewicht vorliegt, sollte nochmals diskutiert werden. Der Zustand des plastischen Schwefels ist sicher sehr komplex, zumal auch die Bezeichnung S_μ auf den plastisch – elastischen Schwefel nicht in vollem Umfang zutrifft, da er nämlich in Schwefelkohlenstoff nicht ganz unlöslich ist, sondern als solcher in Lösung geht und wieder unter teilweiser Erhaltung der Plastizität aus ihm abscheidbar ist.

H. D. Stuart (Hannover). Es sei darauf hingewiesen, daß man aus dem E-Modul nicht das Molekulargewicht M des ganzen Kettenmoleküls, sondern nur den Mittelwert M_c für die Kettenstücke zwischen zwei Fixpunkten des Netzwerkes erhält, unabhängig davon, ob diese durch Hauptvalenzen oder kristalline Bereiche gebildet werden. Die Beziehung für den E-Modul im Sinne der physikalisch wohl begründeten Floryschen Theorie der Kautschukelastizität[1]) lautet:

$$E = \frac{g\,\varrho\,R\,T}{M_c}(1-2M_c/M)$$

g ist ein etwas unsicherer Faktor, der den Verschlingungen der langen Moleküle Rechnung trägt. Falls M nicht sehr groß gegen M_c ist, macht sich der Faktor $(1-2\,M_c/M)$, der die nicht in das Netzwerk eingebauten Fadenenden berücksichtigt, sehr störend bemerkbar, so daß auch die Bestimmung von M_c sehr unsicher wird.

Ferner sei bemerkt, daß die aus der Schmelzviskosität bestimmte Aktivierungsenergie sich nicht auf das ganze Molekül, sondern auf das Kettensegment bezieht.

H. Krebs (Bonn). Das Viskositätsverhalten des geschmolzenen reinen Schwefels läßt sich deuten durch die Annahme eines Gleichgewichtes zwischen verschieden hoch- und niedermolekularen Ringen. Dies stellt sich wie beim geschmolzenen Selen (H. Krebs, Z. anorg. allg. Chem. **265**, 156 (1951)) durch Krackprozesse ein. Bei tieferen Temperaturen überschreitet der Gleichgewichtsgehalt an hochmolekularen Ringen noch nicht die Löslichkeitsgrenze in einer Schmelze aus niedermolekularen Ringen, im wesentlichen aus S_8-Ringen. Bei 160° C scheint diese Löslichkeitsgrenze überschritten zu werden, und es bildet sich eine Schmelze aus hochmolekularen Ringen, die niedermolekulare quasi als Weichmacher enthält. Der Viskositätssprung um fast 4 Zehnerpotenzen dürfte so zu deuten sein.

Jenckel (Aachen). Zur Molekulargewichtsbestimmung sei weiter bemerkt, daß der Zahlenfaktor in der Kuhnschen Formel von Kuhn, Eucken und anderen verschieden, nämlich m. W. zwischen 3 und 7 angegeben wird. Wir selbst fanden experimentell an vernetztem Polystyrol etwa 1,3.

Schlußreferat: H. Specker (Münster).

Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß die hier angewandte Methode nur annähernde Werte geben kann. Zweifellos ist das Molekulargewicht des plastisch-elastischen Schwefels sehr groß. Es wurde durch die Arbeit der Versuch unternommen, das so komplexe Problem des plastisch-elastischen Schwefels aus den deformationsmechanischen Eigenschaften hier einer Klärung näher zu bringen.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz

Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen. II. Teil*)

Von G. Porod

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 10. November 1951)

4. Polydisperse Kugelsysteme.

Bei einem polydispersen System genügt eine Verteilungsfunktion nicht, vielmehr muß man für jede Kombination zwischen zwei Partikeln eigene Partikelverteilungsfunktionen einführen. Diese seien sämtlich analog dem Ansatz von Debye angenommen. Auch unter dieser sehr einfachen Annahme ist das Problem nur in wenigen

[1]) Flory, J., Chem. Rev. **35**, 51 (1944). Vgl. auch L. G. Treloar, „The Physics of Rubber Elasticity" (Oxford 1949). Vgl. z. B. Glasstone, Laidler and Eyring, „The Theory of Rate Processes" (New York 1941).

*) Fortsetzung und Schluß aus Kolloid-Z. **125**, 1, 51 (1952).

Fällen streng lösbar. Besonders geeignet und zugleich plausibel ist der Ansatz von Maxwellartigen Häufigkeitsverteilungen A**) der Kugelradien mit einem Bezugsradius r_0:

$$A(x) = \frac{2}{\left(\frac{n-1}{2}\right)!}\, x^n\, e^{-x^2};$$

$$x = r/r_0; \quad x^* = \sqrt{n/2}\,; \quad \overline{x^2} = (n+1)/2 \qquad [11]$$

$$\bar{v} = v_0 \frac{\left(\frac{n+2}{2}\right)!}{\left(\frac{n-1}{2}\right)!}; \qquad \overline{v^2} = v_0^2 \frac{\left(\frac{n+5}{2}\right)!}{\left(\frac{n-1}{2}\right)!}.$$

Die Berechnung der Streukurve geht von der Zernicke-Prins-Formel aus, die einfach geschrieben werden kann:

$$w\,\bar{v}\,\varphi = v_0^2 \left(\overline{x^6 f^2(x)} - \frac{w}{\bar{v}}\, v_0 \overline{x^3 y^3 (x+y)^3 f(x) f(y) f(x+y)}\right) \qquad [12]$$

$$f(x) = e^{-\mu^2 x^2/10}; \quad \mu = s\, r_0.$$

Der Faktor w sorgt hier nur für die richtige Normierung. Tatsächlich ist die Streuintensität der Volumskonzentration der Kugeln proportional. Aus (12) folgt in längerer Rechnung (Anh.):

$$\varphi = \frac{v_0}{w} \frac{\left(\frac{n+5}{2}\right)!}{\left(\frac{n+2}{2}\right)!} [\Phi_0 - w\, K\, \Phi_1]$$

$$\Phi_0 = (1+2k^2)^{-\frac{n+7}{2}} \sim e^{-(n+7)k^2}; \quad k^2 = \mu^2/_{10}$$

$$\Phi_1 = (1+2k^2)^{-1/2} (1+3k^2)^{-(n+5)} \left(1 + \frac{1}{4n+17} \cdot \frac{k^2}{1+2n^2}\right)$$

$$\sim e^{-(3n+16)k^2} \qquad [13]$$

$$K = 2\,\frac{4n+17}{n+5}; \quad \lim_{n\to\infty} K = 8.$$

Die Streukurve besteht also aus der Differenz zweier Kurven, die beide analog der Guinierschen Näherung etwa Gaussschen Glockenkurven im Typus entsprechen. Φ_0 ist gleichzeitig der Grenzfall der Streukurve für unendliche Verdünnung, d. h. die reine Partikelstreuung, wie auch aus der Ableitung hervorgeht. Die interpartikuläre Interferenz bei Annäherung der Teilchen besteht in der Subtraktion der Kurve $wk\Phi_1$, die im wesentlichen als die Streukurve des Lochs um die Partikeln bezeichnet werden könnte. Der so entstehende Streukurvenverlauf ist charakteristisch für nicht zu verdünnte Lösungen (Abb. 5). Wir

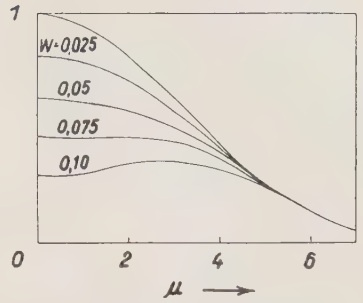


Abb. 5 Streukurven von Kugelsystemen mit Maxwellscher Größenverteilung bei verschiedenen Packungsdichten

haben bereits gesehen, daß sich die obige Betrachtungsweise nur bis zu einer gewissen Konzentrationsgrenze anwenden läßt, die aber bereits ausreicht, um das typische daran erkennen zu lassen. Der Unterschied gegenüber einer monodispersen Lösung ist dabei auffällig gering.

Die Formeln (13) gelten auch noch für $n = -3$, d. h. für den Fall einer Gaussschen Massenverteilung der Kugeln, obwohl sich die zahlenmäßige Verteilungsfunktion dann nicht normieren läßt. Aber sogar in diesem extremen Fall ändert sich am Verhalten des Systems nichts Wesentliches. Der Modul k, der zusammen mit der Pakkungsdichte w die Größen der Interferenzwirkung bestimmt, ändert sich von 5 (im eben erwähnten Fall) auf 8 bei $n = \infty$, was einem homodispersen System entspricht. Ebensowenig verschiebt sich die Relation zwischen der Partikelstreukurve Φ_0 und der Interferenzkurve Φ_1, was man am besten aus der Approximation durch die Gaussschen Kurven erkennt. Damit dürfte gezeigt sein, daß der Kurvenverlauf in Abb. 5 eine prinzipielle Bedeutung für Lösungen etwa kugeliger Teilchen hat u. zw. weitgehend unabhängig von ihrer Polydispersität.

Es wäre aber verfehlt, daraus schließen zu wollen, daß dies auch bei sehr dichter Packung noch so bleibt. Hier muß auf einen wesentlichen Gesichtspunkt hingewiesen werden. Bei einer Lösung, d. h. beim Vorliegen von deutlich getrennten Teilchen, spielt die Form derselben, solange nicht extreme Abweichungen von der Kugelgestalt vorhanden sind, keine wesentliche Rolle für die Streukurve. Bei einem dichten System von sich berührenden Teilchen jedoch entscheidet die Form ebenso stark wie die Größenstatistik über die Regelmäßigkeit der Anordnung und damit über den Typus der Streukurve. Auch eine exakte Rechnung unter Zugrundelegung von genauer Kugelgestalt würde nur wenig Licht auf die tatsächlichen Verhältnisse werfen. Ideale Ku-

**) Im Zusammenhang mit Problemen der Kleinwinkelstreuung haben insbesondere Hosemann (6) (18) sowie Shull und Roess (19) derartige Funktionen verwendet.

geln können sich jeweils nur an einem Punkte berühren, bleiben daher aber auch bei dichtester Packung deutlich unterscheidbare Einheiten im Gegensatz zu unregelmäßig geformten Teilchen, die sich viel enger berühren können, so daß dann ihre gegenseitige Abgrenzung für den Röntgenstrahl bedeutungslos wird. Um die Streuung solcher Systeme zu diskutieren, muß daher anders vorgegangen werden, wie es im nächsten Kapitel geschehen soll.

Nach dieser Abschweifung kehren wir wieder zum Kugelmodell zurück und fragen, wie man die Streukurve einer röntgenographisch nicht mehr verdünnten Lösung auswerten könnte. Zunächst ist es klar, daß man keine detaillierten Ergebnisse erwarten kann. Dazu sind die Verhältnisse zu unübersichtlich und unsere Modellvorstellung zu grob. Die naheliegendste Annahme, die auch sehr oft gemacht wird, ist offenbar die, daß das flaue Maximum der Streukurve nach dem Braggschen Gesetz etwa den mittleren Abstand benachbarter Teilchen liefert, wozu verschiedentlich Korrekturfaktoren[7]) vorgeschlagen worden sind. Die Betrachtung der Kurven in Abb. 5 unter Berücksichtigung ihrer Ableitung zeigt sofort, daß dies auf keinen Fall stimmen kann*). Bei der angenommenen gleichmäßigen Verteilung hat ein mittlerer Abstand keinen physikalischen Sinn, ja es ist nicht einmal möglich, ohne Willkür zu definieren, was man darunter verstehen soll. Erst wenn die dichte Packung oder ordnende Kräfte eine gewisse Regelmäßigkeit der Anordnung erzwungen haben, besitzt die Auswertung nach Bragg ihre Berechtigung. Auf diese Weise haben Riley und Herbert[7]) an konzentrierten Proteinlösungen befriedigende Resultate erhalten.

Im augenblicklich zur Diskussion stehenden Fall handelt es sich lediglich um die Wirkung der Undurchdringlichkeit der Teilchen. Der einzige markante Abstand der ganzen Anordnung ist der zum Rand der Undurchdringlichkeitsphäre und tatsächlich würde Abb. 5 am ehesten nahelegen, das Maximum damit in Zusammenhang zu bringen. Diese Frage soll hier nicht weiter diskutiert werden, weil sie kaum einen rationalen Ansatzpunkt für eine zwanglose Auswertung liefert. Viel natürlicher und den Tatsachen angepaßter scheint es, die experimentelle Streukurve in eine Partikelkurve und eine Interferenzkurve zu spalten. Bei einer einzigen Aufnahme ist das schwer willkürfrei durchzuführen, ohne weiteres dagegen, wenn eine Aufnahmeserie bei verschiedenen Konzentrationen vorliegt, weil die Partikelkurve immer dieselbe bleibt, vorausgesetzt, daß sich der kolloide Zustand nicht mit der Konzentration ändert. Die Kurvenzerlegung kann ebenso an einer Aufnahme mit spaltförmig ausgeblendetem Primärstrahl vorgenommen werden, da die Spaltverschmierung eine distributive Operation ist. Die Interferenzkurve kann nun in der üblichen Weise (etwa durch Auftragung nach Guinier (2)) ausgewertet werden und gibt einen Hinweis auf die Undurchdringlichkeitsphäre.

Eine weitere Möglichkeit bietet sich an, die Volumskonzentration aus der Kleinwinkelstreuung zu ermitteln, was sonst bei kolloiden Lösungen nicht ganz leicht ist. Die Invariante (I. Teil, I [27]) muß natürlich auch für Streukurven vom Typ [13] Geltung haben. Bei dieser expliziten Formel stimmt sie übrigens nicht ganz, weil die Partikelstreukurven nach der Guinierschen Näherung angesetzt wurden, während als Teilchenvolumen der Ausdruck für exakte Kugeln verwendet wurde. Die Abweichung beträgt etwa 5%, ein Zeichen für die Güte der Näherung. Für die folgende Schlußfolgerung ist dies ohne Belang. Da die Invariante für die Partikelkurve allein schon erfüllt sein muß, gleichzeitig aber auch unabhängig von der Konzentration für alle Streukurven, folgt streng:

$$\frac{v^2}{v}\int_0^\infty ds \cdot s^2 \Phi_0 = \frac{v^2}{\bar{v}} \cdot k \int_0^\infty ds \cdot s^2 \Phi^2 = 2\pi^2. \quad [14]$$

Daraus ergibt sich sofort die Beziehung:

$$w = \frac{\int_0^\infty z^2 i_1 \, dz}{\int_0^\infty z^2 i_0 \, dz} = \frac{\int_0^\infty z \, i_1 \, dz}{\int_0^\infty z \, i_0 \, dz}. \quad [15]$$

Es möge hier nachdrücklich hervorgehoben werden, daß diese Formel ganz allgemein gilt, vorausgesetzt, daß die Zerlegung in i_0 und i_1 eindeutig möglich ist. Vor allem hängt sie auch nicht von den speziellen Annahme ab, die zu [13] geführt haben. Die einzige Bedingung ist, daß das System kolloid ist in dem Sinne, wie es in dieser Arbeit stets vorausgesetzt war, d. h. daß es aus zwei Phasen verschiedener aber innerhalb jeder Phase konstanter Elektronendichte besteht. Bemerkenswert ist noch, daß [15] auch bei polychromatischen Kleinwinkel-Diagrammen angewendet werden kann.

*) Auf diesen Punkt hat besonders auch G. Fournet (14) mit Nachdruck hingewiesen.

Ein paar Bemerkungen seien noch gemacht über das Verhalten der Streukurve, wenn die Teilchen sehr stark von der Kugelgestalt abweichen (Stäbchen oder Blättchen). In diesem Fall kann die Formel von Zernicke und Prins nicht einmal näherungsweise verwendet werden, weil die Charakterisierung der Partikelstreuung durch einen Formfaktor nicht mehr möglich ist und außerdem neben der Lagenstatistik noch die Orientierungsstatistik zu berücksichtigen ist. Das Problem ist so kompliziert, daß eine quantitative Behandlung noch nicht versucht worden zu sein scheint. Wir werden uns daher mit einer kurzen qualitativen Diskussion begnügen.

Bei extrem geformten Teilchen in dichter Packung sind zwei konkurrierende Effekte zu unterscheiden. Einerseits verursacht der Raummangel zwangsläufig eine gewisse Ordnung. Große Blättchen z. B. können einfach nicht unabhängig von einander regellos liegen. (Mizellare Systeme, I. Teil). Dadurch wird ein Interferenzeffekt begünstigt. Andererseits treten aber Stäbchen und Blättchen in der Kleinwinkelstreuung nur dann in Erscheinung, wenn sie etwa in Reflexionsstellung liegen (Lorentzfaktor, I. Teil). Dadurch wird aber bewirkt, daß z. B. zwei gekreuzt aneinanderliegende Stäbchen von sehr großer Länge bei senkrechter oder schräger Bestrahlung so wirken, als ob sie völlig isoliert wären. Ein wirrer Haufen von Stäbchen würde daher voraussichtlich wie ein verdünntes System streuen. Im übrigen sei auf das Kapitel „Mizellare Systeme" im I. Teil verwiesen.

5. Systeme mit Gelstruktur

Die Ausführungen des vorstehenden Abschnitts haben gezeigt, daß auch in nicht sehr konzentrierten Lösungen von globularen Teilchen das Auftreten einer interpartikulären Interferenz zu erwarten ist. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Verhältnisse sehr unübersichtlich werden, sobald die Teilchenform stark von der Kugelgestalt abweicht, und sobald das System so dichtgepackt ist, daß die Teilchen sich berühren.

Kleinwinkeluntersuchungen an Gelen haben in der Mehrzahl der Fälle Diagramme vom Typ einer Partikelstreuung ergeben [„Gastyp" nach Riley (4)]. Besonders interessant ist die Beobachtung von Guinier und Fournet (14), daß ein verhältnismäßig homodisperses Silbersol nach dem Ausflocken keine wesentliche Veränderung der Streukurve ergab. Von den zahlreichen hierher gehörenden Arbeiten über feste Gele seien noch genannt die Untersuchungen von Riley (4) sowie von Brusset (20), Devaux und Guinier (21) an Kohle, von Warren und Biscoe (22) an Rußkohle (carbon black), von Elkin, Shull und Roess (19) (23) sowie von Jellinek, Solomon und Fankuchen (24) an Silizium- und Metalloxydgelen, ferner die Untersuchungen von Guinier (2) über Metallausscheidungen in Legierungen. Alle genannten Autoren werteten die Kleinwinkelstreuung nach den Regeln für verdünnte Systeme aus. Die experimentellen Befunde haben dazu geführt, daß die interferenzmäßige Wechselwirkung zwischen den Teilchen in der Auffassung der meisten Autoren vernachlässigbar erschien.

Auf der anderen Seite ist bis jetzt noch keine befriedigende theoretische Erklärung dafür gelungen, daß die wechselseitige Interferenz von globularen Teilchen sich auslöschen soll. Auffällig ist auch, daß wohl die beiden Grenzfälle beobachtet wurden, die von Riley als „Gastyp" und „Flüssigkeitstyp" bezeichnet werden, kaum aber Übergänge zwischen beiden. Im Gegenteil, Diagramme vom Gastyp zeigen häufig einen besonders steilen Anstieg gegen den Primärstrahl zu anstelle eines leichten Umbiegens, wie es bei Vorliegen von interpartikulärer Interferenz zu erwarten wäre. Diese Verhältnisse kommen sehr schön zum Ausdruck in den Arbeiten von Riley (4) über verschiedene Kohlen. Damit ist auch die Auffassung von Hosemann (6) nicht in Einklang zu bringen, wonach die Polydispersität die entscheidende Rolle spielen soll. Es ist nicht einzusehen, warum sich unter den Kohlesorten von Riley nur entweder fast monodisperse oder höchst polydisperse kolloide Systeme befunden haben sollen. Auch der Befund von Guinier und Fournet an dem fast homodispersen Silbergel spricht dagegen.

Ein weiterer Punkt, der hier erwähnt werden muß, ist die Unklarheit des Partikelbegriffes, die sich bei dichtgepackten Systemen zwangsläufig einstellt. Wir haben bereits anläßlich der Diskussion des Schichtmodells (I. Teil, II/3) gesehen, daß der Begriff „Mizelle" mehrdeutig wurde. Das läßt sich ohne weiteres auch auf globulare Partikeln übertragen. Stellen wir uns ein Gel vor, in dem die Teilchen sich teilweise eng berühren, dann fällt es tatsächlich schwer zu sagen, aus welchen Partikeln

das System aufgebaut ist. Ebenso gut wie die Einzelteilchen können wir auch Doppelteilchen oder Mehrfachteilchen als Grundpartikeln auffassen. Wenn man diesen Gesichtspunkt konsequent weiterverfolgt, dann kommt man zwangsläufig zum Schluß, daß das Problem der Partikelstreuung von dichtgepackten Systemen nur zu lösen ist, wenn man sich von der Partikelvorstellung frei macht und die Struktur eines Gels als Ganzes in Rechnung stellt. Die nun folgende Untersuchung ist nur als ein Ansatz in dieser Richtung gedacht.

Unter Gelstruktur wollen wir eine Verteilung des Kolloids verstehen, bei der dieser eine mehr oder minder zusammenhängende Phase bildet, also jedenfalls keine isolierten Partikeln eindeutig erkennen läßt. Wir wählen absichtlich diese etwas extreme Formulierung, weil sie gleichzeitig auch ein brauchbares Modell für den Fall liefert, daß unregelmäßig geformte Teilchen eng gepackt zusammen liegen (zum Vergleich diene etwa ein Kohlenhaufen). Denn für die Röntgenbeugung ist es fast gleichgültig, ob eine enge Berührung oder eine wirkliche Verschmelzung stattfindet. Es sei hervorgehoben, daß in diesem Gedankengang nicht die Polydispersität, sondern die Unregelmäßigkeit der Form die wesentliche Rolle spielt.

Es ist nicht schwer, derartige Systeme mit Gelstruktur aus einem statistischen Prinzip heraus zu konstruieren, derart, daß sie einerseits den genannten Voraussetzungen entsprechen und andererseits einer exakten mathematischen Behandlung zugänglich sind. Zu diesem Zweck gehen wir folgendermaßen vor: Wir denken uns geometrische Körper (Phantomkörper), die im übrigen von beliebiger Gestalt und Größenstatistik sein können, so im Raum verteilt, daß die Lage jedes Phantomkörpers von der Verteilung der übrigen völlig unabhängig ist. Dies ist nur möglich, wenn sich die Phantomkörper gegenseitig durchdringen. Wenden wir eine genügende Zahl pro Volumeinheit an, so werden wir ein praktisch zusammenhängendes System erhalten. Wir denken uns nun den von allen Phantomkörpern gemeinsam umschlossenen Raum mit Materie angefüllt, den Rest freigelassen derart, daß nun überall, wo sich ein Phantomkörper befindet, die Materiedichte 1 besteht, also auch dort, wo sich zwei oder mehr überschneiden, an allen übrigen Stellen dagegen die Materiedichte 0 herrscht. Abb. 6 ist z. B. auf diese Weise aus gleich

Abb. 6 Modell eines Systems mit Gelstruktur, hergestellt durch Aufwerfen einer Münze

großen Kreisen (zweidimensionales Problem) hervorgegangen. Man sieht dem System den Ursprung aus diesen Kreisen nicht mehr so ohne weiteres an.

Wir wollen nun die Statistik eines solchen Systems näher untersuchen. Als erstes soll die Packungsdichte w bestimmt werden. Zu diesem Zweck ist es anschaulicher, die Größe $\mathfrak{w}$ $(=1-w)$ zu betrachten. Sie bedeutet die Wahrscheinlichkeit, daß ein Punkt des Systems nicht von einem Phantomkörper belegt wird. Diese ist unabhängig von der speziellen Form und Größe der Phantomkörper und nur abhängig von deren Gesamtvolumen pro Volumeinheit, also der scheinbaren Packungsdichte $\hat{w}$, die auch größer als 1 sein kann. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie beim bekannten Buffonschen Nadelproblem. Nach der Poissonschen Formel folgt daher:

$$\mathfrak{w} = e^{-\hat{w}}; \qquad w = 1 - e^{-\hat{w}}. \qquad [16]$$

Um die Charakteristik zu berechnen, müssen wir aber spezielle Annahmen über die Phantomkörper machen. Wir begnügen uns damit, den einfachsten denkbaren Ansatz durchzurechnen, indem wir die Phantomkörper als gleich große Kugeln vom Radius r (Volumen v) annehmen. Die mittlere Verteilungsdichte sei p Kugeln pro Volumeinheit. Dann erhalten wir die Charakteristik durch eine einfache Überlegung ähnlich derjenigen, die zur Verteilungsfunktion (10) führte (eine Verteilungsfunktion hat im vorliegenden Problem offenbar keinen Sinn). Wir betrachten wieder zwei Punkte im Abstand $x < 2r$ und fragen nach der Wahrscheinlichkeit $\mathfrak{W}$, daß beide unbelegt bleiben. Das ist dann und nur dann der Fall, wenn innerhalb des Raumes, der von den zwei um die beiden Punkte gezeichneten

Kugeln mit Radius r umschlossen wird (Abb. 3, statt 2r ist r zu setzen), kein Mittelpunkt einer Phantomkugel fällt. Diese Wahrscheinlichkeit ist

$$\mathfrak{W} = e^{-pv(2-H_0)} = \mathfrak{w}^{2-H_0}.$$

anderseits kann sie aber auch durch die Belegungsfunktion g (I. Teil, I/5a) des reziproken Systems ausgedrückt werden: $\mathfrak{W} = \mathfrak{w}g$, womit wir erhalten:

$$\mathfrak{w}\,g(x) = \mathfrak{w}^{2-H_0(x)}; \qquad g(x) = \mathfrak{w} + w\,H(x) = \mathfrak{w}^{1-H_0(x)}$$

$$H(x) = \frac{\mathfrak{w}}{w}\left(\mathfrak{w}^{-H_0(x)} - 1\right); \quad H_0(x) = 1 - \frac{3}{2}\left(\frac{x}{2r}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{x}{2r}\right)^3;$$

$$x < 2r. \qquad [17]$$

Ab x = 2r wird H = const = O, weil dann kein statistischer Zusammenhang zwischen der Belegung beider Punkte mehr besteht.

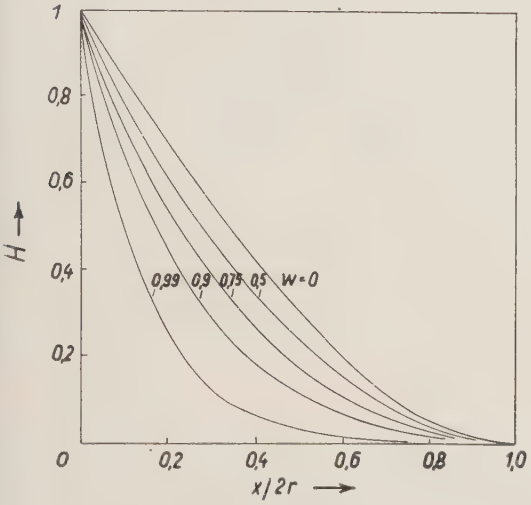


Abb. 7 Charakteristiken von Systemen mit Gelstruktur bei verschiedenen Packungsdichten

Abb. 7 zeigt die Charakteristiken für verschiedene Packungsdichten, beginnend mit der Kugelcharakteristik Ho (w = O). Alle Kurven enden beim selben Wert x = 2r. Sie unterscheiden sich aber wesentlich durch ihre Anfangsneigung. Diese gibt uns die Möglichkeit, die innere Oberfläche O im Systemvolumen V zu bestimmen. Nach (I. Teil, I (21)) muß gelten:

$$\frac{O}{V} = -4\,w\,\mathfrak{w}\left(\frac{dH}{dx}\right)_c = -\mathfrak{w}\ln\mathfrak{w}\cdot\frac{3}{r}. \qquad [18]$$

Hierin stellt 3/r das Verhältnis Kugeloberfläche zu Kugelvolumen dar. Die innere Oberfläche erreicht ein Maximum bei der Packungsdichte w = (1—1/e) bzw. $\mathfrak{w} = 1/e$, wie aus (18) in elementarer Rechnung folgt. Die Bedeutung von (18) wird anschaulicher, wenn wir —ln w nach (16) durch pv ersetzen. Wir erhalten so die Gleichung:

$$\frac{O}{V} = \frac{3}{r}\cdot\mathfrak{w}\,pv; \qquad \frac{O}{Nv} = \frac{3}{r}\cdot\mathfrak{w}; \quad N = pV. \qquad [19]$$

Bedenken wir nun, daß pV definitionsgemäß die Zahl N der Kugeln im Volumen V bedeutet, aus denen das System gebildet ist, dann kann [19] folgendermaßen formuliert werden: Der Bruchteil der Kugeloberflächen, der im Mittel bei der Bildung eines Systems der Packungsdichte w erhalten bleibt, ist gleich w und der Bruchteil, der im Mittel ausgelöscht wird, ist gleich w.

6. Die Streukurve eines Systems mit Gelstruktur und ihre Auswertung

Nachdem die Charakteristik abgeleitet ist, kann die Berechnung der Streukurven nach (I. Teil, I [23]) erfolgen. Die explizite Ausführung der Rechnung dürfte nur schwer möglich sein, die Lösung wurde daher durch graphische Integration ermittelt. Wie man sieht, handelt es sich phänomenologisch um eine typische Partikelstreuung. Der Unterschied gegenüber der reinen Kugelstreukurve ist dabei auffällig gering. Nach dem üblichen Auswertungsverfahren würde man daher zum Schluß kommen, daß fast homodisperse globulare Teilchen vorliegen. Nun kann man auch in unserem Modellsystem, wenn man will, Teilchen unterscheiden (Abb. 6); aber diese sind erstens durchwegs größer als die Phantomkugeln und zweitens von höchst unregelmäßiger Größe und Gestalt. Gerade deshalb sollten sie aber nach der Auffassung von Hosemann eine interferenzfreie Superposition ihrer Einzelstreuungen liefern, was einer weit steileren Streukurve entsprechen würde.

Wir wollen die Verhältnisse noch etwas anders betrachten. Hierzu genügt eine Diskussion der Charakteristik. Ihr Anfangsteil, soweit linear, ist auf jeden Fall mit der Superposition der Charakteristiken der Partikeln identisch. Denn er hängt nur von der inneren Oberfläche ab, wie früher gezeigt wurde, und diese ändert sich durch die relative Anordnung der Teilchen nicht. Daraus folgt unmittelbar, daß der Auslauf der Streukurve tatsächlich einem verdünnten System entspricht. Der zur praktischen Auswertung verwendete innere Teil der Streukurve jedoch muß sich sehr wesentlich von der wahren Partikelstreuung unterscheiden, denn dieser hängt nach Guinier in erster Näherung vom Streumassenradius ab, und der ist gänzlich verschieden in dem betrachteten System und einem

verdünnten, bestehend aus denselben Teilchen. Das geht sofort aus der Tatsache hervor, daß die Charakteristik in allen Fällen beim Wert $x = 2r$ endet, während die Teilchen ja viel größer sind (Abb. 6).

Wie unser einfaches Modell bereits erkennen läßt, ist bei Systemen mit Gelstruktur auf jeden Fall Streuung vom Gastyp zu erwarten. Es ist aber nicht gerechtfertigt, diese in einen zu engen Zusammenhang mit den wirklich vorhandenen Teilchen zu bringen. Natürlich soll damit auf das angegebene Modell kein übertriebener Wert gelegt werden. Es bedarf aber keiner Rechnung, um einzusehen, daß sich an den Verhältnissen nichts Grundsätzliches ändert, wenn die Bedingungen variiert werden. Man kann in genau derselben Weise sich Systeme konstruiert denken, die aus Scheinkörpern der verschiedensten Gestalt und Größe zusammengesetzt sind. Immer wird das Ergebnis eine monoton fallende Charakteristik sein, die bei x gleich dem größten Teilchendurchmesser auf Null abgesunken ist. Die dazugehörige Streukurve ist jedesmal vom Typ einer Partikelstreuung (Gastyp nach Riley). Eine Ausnahme ist trivialerweise nur dann zu erwarten, wenn die Scheinkörper an sich bereits eine innere Struktur aufweisen, z. B. Doppelkugeln u. ä. Natürlich läßt sich auf diese Weise nicht für jeden Fall die Behauptung widerlegen, daß die Streuung dichter Systeme einfach gleich der Superposition der Streuung der einzelnen Partikeln ist. Immerhin spricht aber nichts dafür, da beliebig viele Systeme angegeben werden können, für die der Satz sicher nicht gilt.

Unter diesen Umständen erhebt sich nun die Frage, was man eigentlich aus der Kleinwinkelstreuung eines dichten Systems vom röntgenographischen Gastyp entnehmen kann. Nach dem oben Gesagten muß man sich damit begnügen, einige Parameter zu bestimmen. Feinheiten der Struktur lassen sich ohne zusätzliche Kenntnisse oder Messungen am System nicht ableiten. Prinzipiell immer möglich ist die Bestimmung eines Streumassenradius in bekannterWeise, wodurch ein quantitatives Maß für die Ausdehnung des Inhomogenitätsbereiches gewonnen ist. Praktisch treten jedoch gerade bei dichten Systemen Schwierigkeiten auf, da hier in der Regel die Guiniersche Näherung nicht gut gilt. Zwar ist der Streumassenradius auch dann noch eine definierte Größe, wenn man im $\log i/\vartheta^2$-Diagramm die Neigung beim Winkel 0 auswertet. Die Extrapolation ist aber nur möglich, wenn sich über einen größeren Winkelbereich eine Gerade ergibt. Außerdem verliert der Streumassenradius auch in verdünnten Systemen seine anschauliche Bedeutung, wenn die Teilchen nicht genügend homodispers und globular sind, weil es die großen Abstände übermäßig stark betont.

Im I. Teil wurden verschiedene Größen diskutiert, die aus der Streukurve hypothesenfrei bestimmt werden können und ein mögliches Maß für den Inhomogenitätsbereich darstellen. Am günstigsten hiervon erscheint l_c, die integrale Breite der Charakteristik. Sie gibt an, in welchem Bereich im Mittel um einen belegten Punkt man überdurchschnittliche Belegung erwarten kann. Nach (I. Teil I [32]) ergibt sich l_c in einfacher Weise aus der integralen abgebeugten Intensität E. Ohne Absolutintensitätsmessung kann sie mit Hilfe der Invariante gewonnen werden. Wir wiederholen die Formel für Aufnahmen mit punktförmig und mit schlitzförmig ausgeblendetem Primärstrahl:

$$l_c = 2\int_0^\infty H(x)\,dx = \frac{E}{J S R \lambda^2};$$

$$l_c = \frac{R\lambda}{2}\,\frac{\int_0^\infty i\,z\,dz}{\int_0^\infty i\,z^2\,dz} = \frac{R\lambda}{\pi}\,\frac{\int_0^\infty i\,dz}{\int_0^\infty i\,z\,dz}. \qquad [20]$$

Die durch [20] festgelegte Definition des Inhomogenitätsbereichs bietet insofern Vorteile, als sowohl die Bestimmung der integralen Streuintensität als auch die Integrationen auf graphischem Wege leicht durchzuführen sind, wobei der experimentell zugängliche innerste Winkelbereich nicht genau bekannt zu sein braucht, weil er nur einen kleinen Beitrag zum Integral liefert. Überhaupt ist die Verwendung einer integralen Größe insofern günstig, als dadurch die unvermeidlichen experimentellen Fehler etwas ausgeglichen werden. Zur Veranschaulichung von l_c sei erwähnt, daß es für eine Kugel gerade $^3/_4$ des Durchmessers beträgt.

Ein weiterer Grund für die Einführung des Inhomogenitätsbereichs l_c liegt darin, daß diese Größe gleichzeitig in einem engen näherungsweisen Zusammenhang mit der zweiten wichtigen Systemgröße, der inneren Oberfläche, steht. Betrachten wir zu diesem Zweck nochmals die Charakteristikkurven in Abb. 7. Sie nähern sich mit zunehmender Packungsdichte immer mehr dem Typ einer Exponentialkurve,

wenn man von der endlichen Grenze absieht. Tatsächlich zeigt die numerische Untersuchung, daß sich der Anfangsteil der Charakteristiken in sehr guter Näherung durch eine Exponentialkurve annähern läßt. Hier wirken noch zwei Umstände günstig mit. Erstens ist für den Wert der Integrale in [20] hauptsächlich der Verlauf der Streukurve bei größeren Winkeln entscheidend, und für diesen wiederum ist der innere Teil der Charakteristik maßgebend, wie früher gezeigt werden konnte (I. Teil, I/6c) und wie es auch von vornherein zu erwarten ist. Zweitens gehören die Kurven von Abb. 7 zu einem stark idealisierten Modell, das die Verwandtschaft mit der Kugelcharakteristik zu stark betont. Gerade die Kugel ist aber insofern ein Extremfall, als sie von allen Körpern mit gleichem Volumen die kleinste Oberfläche besitzt. Es ist daher durchaus plausibel, daß bei einem allgemeineren Modellsystem mit Körpern verschiedener Größe und Gestalt die Approximation durch eine Exponentialkurve noch besser werden wird, weil dadurch die Anfangssteilheit der Charakteristik erhöht und gleichzeitig der Endteil zu größeren Werten von x hinausgezogen wird.

Die Exponentialkurve hat nun die Eigenschaft, daß ihre Anfangsneigung in einem sehr einfachen Verhältnis zu der integralen Breite steht:

$$H(x) = e^{-x/a}; \quad \left(\frac{dH}{dx}\right)_0 = -\frac{1}{a} = -\frac{O}{V} \cdot \frac{1}{4w\mathfrak{w}}; \qquad l_c = 2a. \qquad [21]$$

Die zu dieser Charakteristik gehörige Streukurve ergibt sich sofort unter Benützung von (I. Teil, I [23]):

$$\varphi = \frac{4\pi}{s}\int_0^\infty e^{-x/a} \cdot x \sin s x\, dx - 8\pi a^3 (1+s^2a^2)^{-2}; \qquad v_c = 8\pi a^3. \qquad [22]$$

Für Aufnahmen mit spaltförmig ausgeblendetem Primärstrahl folgt in bekannter Weise die spaltverschmierte Streukurve:

$$\hat{\varphi} = v_c \cdot \frac{\pi}{2}(1+s^2a^2)^{-3/2}; \qquad [23]$$

Durch Kombination von [20] und [21] erhalten wir die folgende einfache Formel für die innere Oberfläche des Systems:

$$\frac{O}{V} = \frac{8w\mathfrak{w}}{l_c} = \frac{16w\mathfrak{w}}{R\lambda}\,\frac{\int_0^\infty i z^2\, dz}{\int_0^\infty i z\, dz} = \frac{8\pi}{R\lambda}\,\frac{\int_0^\infty i z\, dz}{\int_0^\infty i\, dz}. \qquad [24]$$

Die voranstehende Formel gilt streng nicht nur für ein System mit der Exponentialkurve als Charakteristik, sondern es genügt bereits die Teilbedingung: $l_c = 2a$ aus [21], worin a die Subtangente der Charakteristik bei $x = 0$ bedeutet. Mit anderen Worten, es ist lediglich vorausgesetzt, daß die Tangente an die Charakteristik bei $x = 0$ die Fläche unter der Charakteristik halbiert, was bei dem Kurventyp von Abb. 7 näherungsweise stets der Fall war. Im Extremfall eines verdünnten Systems bestehend aus gleich großen Kugeln vom Durchmesser D folgt: $l_c = {}^3/_4 \cdot D$ und $a = {}^2/_3 \cdot D$; d. h. die nach [24] berechnete Oberfläche würde etwa doppelt so groß (genau ${}^{16}/_9$) ausfallen als die tatsächlich vorhandene. Dies stellt bereits den Grenzfall nach der einen Seite dar, mit dem man praktisch nie zu rechnen haben wird, weil ein kolloides System aus identischen Kugeln nur in ganz besonderen Fällen (Proteine) vorkommt. Dafür ist aber einer Abweichung nach der anderen Richtung theoretisch keine Grenze gesetzt, praktisch dadurch, daß die Definition einer Grenzfläche in kleineren als atomaren Dimensionen keinen Sinn hat. Bedenkt man diese begriffliche Unschärfe und die mannigfachen Fehlerquellen, denen die Messung der Kleinwinkelstreuung ausgesetzt ist, dann dürfte es wohl erlaubt sein, Formel [24] als eine im Rahmen des möglichen ausreichende Näherung für einen Überschlagswert zu betrachten.

II. Experimentelle Beispiele

1. Konzentrierte Lösungen und Festkörper vom Flüssigkeitstyp

Wie wir gesehen haben, ist in nicht zu verdünnten Lösungen ein Interferenzeffekt zu erwarten, wie er durch Abb. 5 veranschaulicht wird. Daß dieser Typ in der Praxis nicht öfter gefunden wird, hängt sicher zum Teil damit zusammen, daß die untersuchten Kolloide meist so große Teilchen haben, daß das charakteristische Umbiegen der Streukurve in den innersten experimentell nicht mehr erfaßbaren Winkelbereich fällt. Es war daher notwendig, als Modellsubstanz eine mit möglichst kleinen Teilchen zu wählen, um den Effekt bequem zugänglich zu machen. Als besonders vorteilhaft erwiesen sich hier die hochkomplexen Wolfram- und Molybdänsäuren, sowie die Phosphormolybdänsäure.

a) Phosphormolybdänsäure

Es konnte direkt ein Präparat p. a. von Merck ($2H_3PO_4 \cdot 2OMoO_3 + 48H_2O$) verwendet werden. Die schön kristallisierende

gelbe Substanz löst sich leicht in Wasser zu einer ebenfalls gelben klaren Lösung, die keine kolloiden Eigenschaften besitzt. So dialysiert sie mit Leichtigkeit durch Pergamentpapier. Probeaufnahmen der beiden Fraktionen zeigten keinen Unterschied im Röntgendiagramm.

Obwohl die Phosphormolybdänsäure nicht eigentlich kolloid ist, sind die hochkomplexen Moleküle doch genügend groß, um einen sehr schönen Beugungseffekt bei kleinen Winkeln zu geben (Halbkleinwinkelgebiet), so daß ein Vergleich mit der Theorie möglich ist. Nur ist der Auslauf der Streukurve, der aber in diesem Zusammenhang nicht so sehr interessiert, mit einer größeren Unsicherheit behaftet, erstens weil sich dort bereits die Flüssigkeitsstreuung des Wassers bemerkbar macht, und zweitens weil bei Aufnahmen mit Schlitzblende, wie sie hier verwendet wurde, bei größeren Winkeln die Primärstrahllänge nicht mehr als unendlich betrachtet werden darf und die Spaltverschmierung daher eine Komplikation bedeutet. Zwar wurde vom Verfasser (25) a. a. O. auch für diesen Fall eine exakte Entschmierungsmethode angegeben, doch schien es nicht notwendig, davon Gebrauch zu machen, weil die Diskussion sich im wesentlichen nur auf den inneren Teil der Streukurve stützen wird.

Die Kleinwinkeldiagramme wurden mit monochromatischer Cu-K_α-Strahlung und schlitzförmig ausgeblendetem Primärstrahl aufgenommen. Frau Dr. A. Sekora, die freundlicherweise die Röntgenaufnahmen durchführte, sei an dieser Stelle bestens gedankt. Die verwendete Kleinwinkelapparatur arbeitete mit einem Monochromator nach Guinier-Johannson (26), einem geschliffenen und gebogenen Quarzblättchen, das gleichzeitig eine Fokussierung des Röntgenstrahls bewirkt. Die photographisch registrierten Diagramme wurden dann photometriert und hierauf mit einem von H. Janeschitz-Kriegl (27) konstruierten mechanischen Umzeichengerät auf Schwärzungen (Intensitäten) umgezeichnet.

Abb. 8 zeigt die Intensitätskurven für zwei Lösungen von P-Mo-Säure zu 20,8% und 5,2% (g/100 ccm). Die Volumskonzentration ist natürlich wesentlich geringer, wenn auch nicht genau feststellbar, so daß unsere Beobachtungen über Kugelsysteme hier anwendbar sind. Tatsächlich zeigt ein Vergleich mit den Kurven von Abb. 5 eine qualitative Übereinstimmung im Typ. Ein quantitativer Vergleich ist nicht möglich, weil

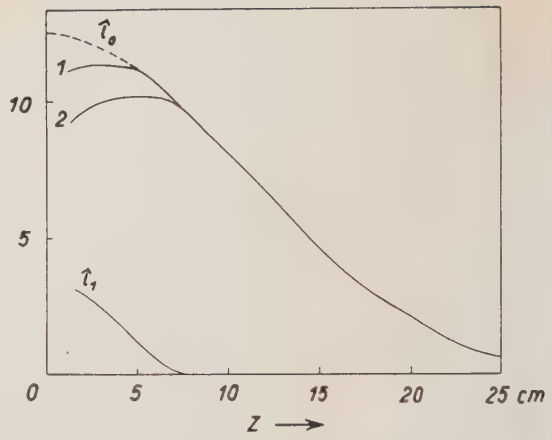


Abb. 8 Phosphormolybdänsäure-Lösungen

hier die Voraussetzungen über die Polydispersität (Maxwellsche Verteilung) nicht zutreffen. Wir haben aber gesehen, daß der prinzipielle Kurventyp dadurch nicht geändert wird.

Die Zerlegung in eine Partikelkurve und eine Interferenzkurve gelingt im betrachteten Fall leicht. Bei der probeweisen Auftragung des auf den Interferenzbuckel folgenden Kurvenastes nach Guinier ($\ln i/z^2$) ergab sich zwanglos eine Gerade (Abb. 9).

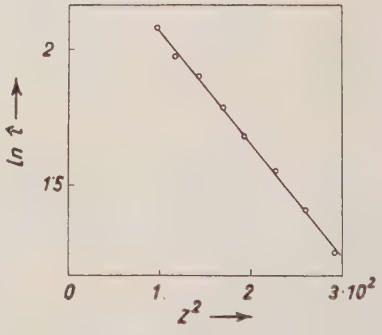


Abb. 9 Auftragung der Streukurve von Abb. 8 nach Guinier: $\ln i/z^2$

Aus der Neigungstangente folgte in bekannter Weise ein Streumassenradius von ~ 4 Å, was bei Annahme kugelförmiger Teilchen einem Durchmesser von ~ 10 Å entspricht. Dieser Wert dürfte auf etwa 10% genau sein. Die Bestimmung aus Diagramm 9 ist an sich viel genauer; die Hauptfehlermöglichkeit liegt hier in einer gewissen Unsicherheit bei der Abtrennung des Untergrundes, wie durch Ausprobieren festgestellt wurde. Durch die befriedigende Gültigkeit der Guinierschen Näherung ist einerseits gezeigt, daß die Partikeln praktisch homodispers und globular sind, also wahrscheinlich den Komplexmolekülen entsprechen, andererseits ist dadurch die Mög-

lichkeit gegeben, die Partikelkurve i_0 nach innen zu extrapolieren (gestrichelte Kurve in Abb. 8) und die Interferenzkurve $\hat{i}_1$ abzuspalten (für die 21 proz. Lösung in Abb. 8 eingezeichnet). Damit ist Formel [15] zur Berechnung der Packungsdichte w (Volumskonzentration) anwendbar. Mittels graphischer Integration ergab sich für die 20,8 proz. Lösung $w = 1\%$. Dieser Wert ist sicher viel zu niedrig. Wenn man nicht die experimentelle Ungenauigkeit dafür verantwortlich machen will, was bei dieser großen Diskrepanz nicht sehr wahrscheinlich ist, dann bleibt als Erklärung noch die Annahme, daß die P-Mo-Säure in Lösung teilweise gespalten ist, wofür auch die geringe Streuintensität sprechen würde. Die 20,8 proz. Lösung mußte z. B. 36 Stunden belichtet werden, um eine gut photometrierbare Aufnahme zu erhalten. Immerhin reichen die bisherigen Daten nicht aus, um über diese Vermutung etwas Sicheres zu sagen.

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang vielleicht noch, daß der Komplex der P-Mo-Säure in alkalischer Lösung vollkommen zerlegt wird. Diese bekannte Tatsache konnte im Gang dieser Untersuchung auch röntgenographisch voll bestätigt werden. Probeaufnahmen von alkalischen und ammoniakalischen Lösungen ergaben keinerlei merkliche Schwärzung im fraglichen Winkelbereich, womit das Verschwinden der großen Komplexmoleküle bewiesen scheint. Rein äußerlich merkt man das bereits am Verschwinden der gelben Farbe.

b) Kolloide Wolfram- und Molybdänsäure.

Ein sehr beständiges Wolframsäuresol wurde nach einer schon von Graham (28) angegegebenen Methode dargestellt. Eine etwa 5 proz. Na_2WO_4-Lösung wurde langsam mit der genau äquivalenten Menge verdünnter HCl versetzt, wodurch eine klare kolloidale Lösung entsteht. Diese wurde durch Pergamentpapier bis zum Verschwinden der Chlorreaktion dialysiert, was nach drei Tagen erreicht war. Die so erhaltene salzfreie Wolframsäurelösung ergab nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad eine krümelige hellgraue Masse (das ganz reine Produkt ist weiß), die dann bei 200° C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde. Die feste Wolframsäure nach diesem Verfahren löst sich leicht wieder in Wasser zu kolloiden Lösungen auf; es handelt sich also um ein reversibles Sol. Ganz analog wurde auch die kolloide Molybdänsäure hergestellt, nur daß ein Überschuß an HCl angewendet wurde. Das Sol ist leicht gelblich gefärbt. Da die Molybdänsäure sich auch hinsichtlich der Kleinwinkelstreuung ganz ähnlich wie die Wolframsäure verhält, soll nur letztere näher besprochen werden.

Alle Aufnahmen wurden auf einer polychromatischen Halbkleinwinkelkamera mit Lochblende hergestellt. Auf der Präzisionskleinwinkelkamera wären infolge der sehr starken Absorption der Präparate enorme Belichtungszeiten notwendig gewesen, die nicht tragbar schienen. Die Lösungen ergaben ganz ähnliche Diagramme wie die Phosphormolybdänsäure; eine strenge Auswertung war infolge der Polychromasie des Primärstrahls nicht möglich. Immerhin konnte die Teilchengröße roh zu etwa 30 Å bestimmt werden.

Die feste Wolframsäure gab ein linienreiches Pulverdiagramm mit zwei diffusen Ringen bei kleinen Winkeln. Abb. 10 zeigt

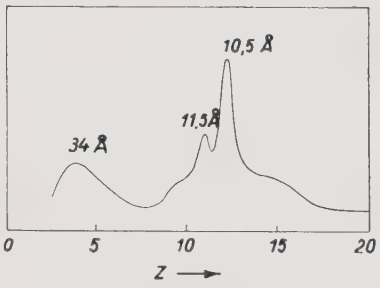


Abb. 10 Radiale Intensitätskurve von eingetrockneter Wolframsäure

die radiale Intensitätskurve für den inneren Winkelbereich. Neben den Kristallreflexen bei 10,5 Å und 11,5 Å sind die zwei diffusen Intensitätsberge deutlich zu erkennen (bei Betrachtung des Pulverdiagramms mit freiem Auge sind sie noch schärfer zu sehen). Es handelt sich um ein Diagramm vom Flüssigkeitstyp. Die Teilchen müssen also eine gewisse Regelmäßigkeit in der Anordnung besitzen. Die Lage des inneren diffusen Ringes bei etwa 34 Å hängt offenbar mit der Teilchengröße zusammen, eine exakte Aussage ist aber auf dieser Basis allein nicht möglich. Wir wollen uns daher mit der Feststellung dieser Größenordnung begnügen.

In diesem Zusammenhang möge nochmals an das schon erwähnte Silbersol von Guinier erinnert werden, das nach der Ausflockung eine reine Partikelstreuung er-

gab. Dieser Unterschied im Verhalten deutet eine prinzipielle Verschiedenheit der beiden Kolloide an. Das Wolframsäuresol ist reversibel; die Teilchen müssen daher auch in der trockenen Substanz ihre Individualität bewahrt haben. Das Silbersol ist irreversibel. Einmal ausgefällt, löst es sich nicht mehr ohne weiteres auf. Wir können daher wohl annehmen, daß eine innige Berührung und Verhängung der Teilchen stattgefunden hat, also die Bildung einer Gelstruktur im früher ausgeführten Sinn. Für diese Gelstruktur wurde schon gezeigt, daß ihr der Gastyp der Kleinwinkelstreuung zugeordnet ist.

Während diese strukturellen Betrachtungen eine zwanglose Erklärung des röntgenographischen Verhaltens liefern, ist der vielfach in den Vordergrund gestellte Gesichtspunkt der Polydispersität zumindest in diesem Fall gegenstandslos. Denn das Silbersol von Guinier war schon nahezu homodispers, so daß man für die Wolframsäure praktisch identische Teilchen annehmen müßte. Aber auch dann wäre der Unterschied zu gering, um eine plausible Erklärung für die vollkommene Verschiedenheit der Kleinwinkeldiagramme abzugeben.

2. Feste Kolloide mit Gelstruktur

a) Silikagel

Es wurde das käufliche Produkt nach guter Trocknung verwendet. Bei einer Probeaufnahme zeigte sich, daß die Streuintensität sehr stark gegen den Primärstrahl zu ansteigt. Um einen weiten Winkelbereich zu erfassen, mußten daher vier Aufnahmen mit Belichtungszeiten von je 1^h, 2^h, 4^h und 8^h hergestellt werden. Die Aufnahmebedingungen waren dieselben wie bei der schon besprochenen Phosphormolybdänsäure. Das Zusammensetzen der vier Streukurven bietet allerdings Fehlermöglichkeiten, die durch ein Mittelungsverfahren so weit als möglich ausgeschaltet werden mußten. Die so erhaltene Intensitätskurve ist in Abb. 11 dargestellt. Es ist klar, daß bei einer derart steilen und zugleich untypischen Kurve die Auswertung keine Feinheiten liefern kann. Die vielfach unternommenen Versuche, in ähnlichen Fällen Partikelstatistiken u. dgl. abzuleiten, können kaum viel Realität für sich beanspruchen. Es wurde daher nur nach [20] zur Charakterisierung des Systems der Inhomogenitätsbereich l_c bestimmt. Im Anschluß daran konnte nach [24] auch ein Überschlagswert für die spezifische Oberfläche gegeben werden.

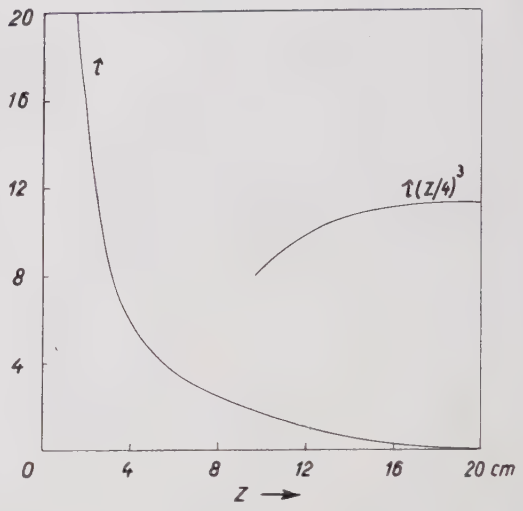


Abb. 11 Intensitätskurve von Silikagel. Scheinbarer Abstand Präparat-Film 240 cm

Um Formel [20] richtig anzuwenden, müssen die Einheiten wohl beachtet werden. Die Intensität ist in willkürlichem Maßstab angegeben, was keine Rolle spielt, weil sie im Zähler und Nenner gleich vorkommt. Als Abszisse ist in Abb. 11 ebenso wie in allen anderen Diagrammen der Primärstrahlabstand der Photometerkurve verwendet. Zum Ausgleich ist an Stelle des tatsächlichen Präparat-Film-Abstandes von 99,2 mm der mit dem Übersetzungsverhältnis 0,04116 umgerechnete fiktive Abstand $R = 240$ cm einzusetzen. Die Integrationen wurden graphisch durchgeführt, wobei sich folgende Werte ergaben:

$$\int_0^\infty iz\,dz \doteq 230; \quad \int_0^\infty i\,dz \doteq 145; \quad \frac{\lambda R}{\pi} = 118\,\frac{145}{230} \doteq 74\,\text{Å}.$$

Zur Berechnung der inneren Oberfläche nach [24] ist die Kenntnis der Volumkonzentration w notwendig. Die Dichte des Gels wurde durch Wägen und Ausmessen des Präparates in der Markkapillare zu 0,64 bestimmt. Unter Zugrundelegung der Dichte von Quarz 2,65 folgt: $w = 0{,}242$; $w\,\mathfrak{w} = 0{,}183$. Damit ergibt sich die innere Oberfläche:

$$\frac{O}{V} = \frac{8\,w\,\mathfrak{w}}{l_c} = \frac{8 \cdot 0{,}183}{74} \cdot 10^8 \doteq 200\ \text{m}^2/\text{cm}^3;$$

$$O_{sp} \doteq 310\ \text{m}^2/\text{g}.$$

Dieser Wert für die spezifische Oberfläche ist von vernünftiger Größenordnung, aber wahrscheinlich zu hoch. Der Grund dürfte hauptsächlich in der Schwierigkeit liegen, den innersten Teil der Streukurve richtig zu extrapolieren. Aller Wahrscheinlichkeit nach nimmt die Steilheit der Kurve nach innen

noch weit stärker zu, als der graphischen Integration zugrundegelegt wurde. Andererseits wurde aber bei der Diskussion von Formel (24) gezeigt, daß sie eher zu niedrige Werte liefert. Es ist daher schwer, etwas über die wahre Abweichung zu sagen.

Eine zweite Möglichkeit zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche wurde schon im I. Teil [I (43)] angegeben und soll hier wiederholt werden:

$$\lim_{s\to\infty} s^3\,\hat{\varphi} = \frac{\pi}{w\,\mathfrak{w}}\,\frac{O}{V}; \qquad \frac{O}{V} = \frac{4\,\pi\,w\,\mathfrak{w}}{R\,\lambda}\,\frac{\lim \hat{\imath}\,z^3}{\int_0^\infty \hat{\imath}\,z\,dz} \qquad [25]$$

Um diese Formel auszuwerten, ist es notwendig, das asymptotische Verhalten der Streukurve bei großen Winkeln zu kennen. In Abb. 11 ist die mit $(z/4)^3$ multiplizierte Streukurve eingezeichnet. Sie nähert sich dem Grenzwert 11,5, der gesuchte Grenzwert ist daher $11{,}5 \cdot 64 = 736$, was aber eher zu niedrig gegriffen sein dürfte, weil die Kurve noch eine leicht steigende Tendenz aufweist. Es hätte aber keinen Zweck, sie noch weiter nach außen zu verfolgen, weil dort die Ungenauigkeit zu groß wird. Es folgt:

$$\frac{O}{V} \doteq \frac{4 \cdot 0{,}183}{118} \cdot \frac{736}{230} \cdot 10^8 \cdot 200\ \mathrm{m^2/cm^3};$$

$$O_{sp} \doteq 310\ \mathrm{m^2/g}.$$

Die exakte Übereinstimmung zwischen beiden Werten für die spezifische Oberfläche ist natürlich nur als Zufall zu werten.

b) Naphthalinruß

Durch unvollständige Verbrennung von Naphthalin in einer kalorimetrischen Bombe wurde eine sehr lockere Rußkohle erhalten. Nach dem Trocknen bei 200° C wurde die Dichte des fein pulverisierten Präparates durch Wägen und Ausmessen des Volumens in der Markkapillare zu 0,29 bestimmt. Eine probeweise Weitwinkelaufnahme zeigte eine sehr intensive und steile Kleinwinkelstreuung sowie den Graphitring bei 3,4 Å und eine Andeutung eines Ringes bei 10,3 Å, der auf die Anwesenheit von Graphitsäure schließen läßt, was auch nach den Herstellungsbedingungen durchaus wahrscheinlich ist. Unter Zugrundelegung der Dichte von Graphit 2,25 ist die Volumkonzentration $w = 0{,}13$ ($w\,\mathfrak{w} = 0{,}113$). Die Aufnahmebedingungen waren wie vorhin.

Es wurden sechs Aufnahmen mit Belichtungszeiten von $1/2^h$, 1^h, 2^h, 4^h, 8^h und 16^h hergestellt, um für den ganzen Winkelbereich gut photometrierbare Schwärzungen zu erhalten. Die aus den einzelnen Diagrammen zusammengestückelte Intensitätskurve ist in Abb. 12 zu sehen; der innerste

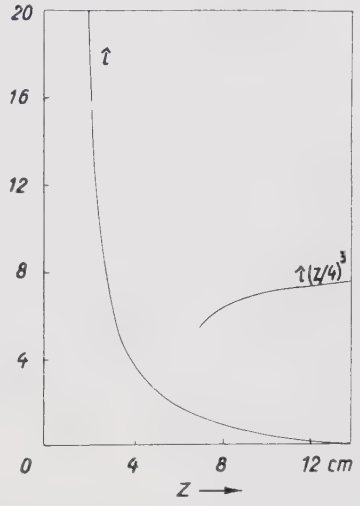


Abb. 12 Intensitätskurve von Naphthalinruß. Scheinbarer Abstand Präparat-Film 240 cm

Teil ist weggelassen, weil sonst infolge seiner Steilheit der Maßstab hätte zu klein gewählt werden müssen. Die Kurve ist ganz ähnlich der bei Silikagel erhaltenen und wurde dementsprechend analog ausgewertet. Die Berechnung des Inhomogenitätsbereichs ergab:

$$\int_0^\infty \hat{\imath}\,z\,dz \doteq 180; \quad \int_0^\infty \hat{\imath}\,dz \doteq 160; \quad l_c = 1 + 8\,\frac{160}{180} \doteq 106\ \text{Å},$$

woraus die spezifische Oberfläche folgt:

$$\frac{O}{V} \doteq \frac{8 \cdot 0{,}113}{106}\,10^8 = 85\ \mathrm{m^2/cm^3}; \quad O_{sp} \doteq 295\ \mathrm{m^2/g}.$$

Aus Abb. 12 ist der Grenzwert von $i\,z^3$ zu $64 \cdot 7 = 450$ zu entnehmen:

$$\frac{O}{V} \doteq \frac{4 \cdot 0{,}113}{118} \cdot \frac{450}{180} \cdot 10^8 = 96\ \mathrm{m^2/cm^3};$$

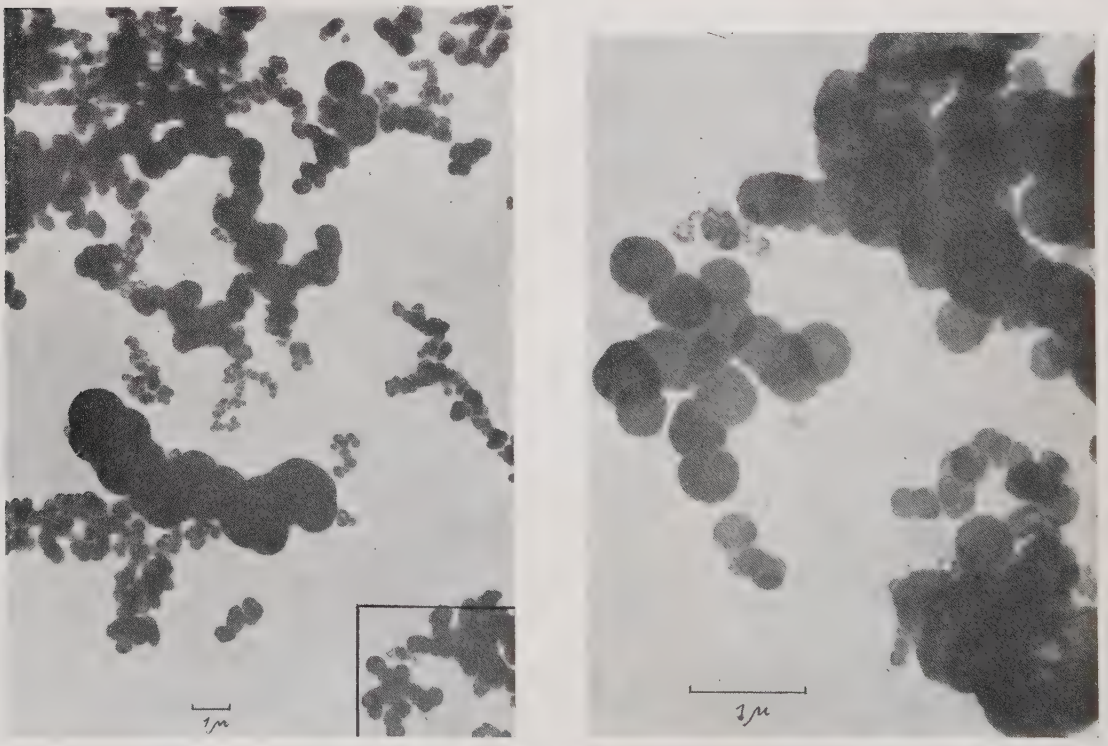
$$O_{sp} \doteq 330\ \mathrm{m^2/g}.$$

Die Übereinstimmung zwischen beiden Werten für die spezifische Oberfläche kann als durchaus befriedigend bezeichnet werden, um so mehr als gerade die vorliegende Streukurve ebenso wie die des Silikagels infolge ihrer Steilheit für die Auswertung sehr ungünstig ist. Für die Praxis dürfte die Genauigkeit ausreichen, vor allem, wenn man bedenkt, daß die spezifische Oberfläche an sich keine streng definierbare Größe ist.

In Abb. 13a, b werden noch zwei elektronenmikroskopische Aufnahmen von zerstäubtem Naphthalinruß gezeigt, die von Herrn Dr. F. Grasenick (Elektronenmikroskopisches Institut der Technischen Hochschule, Graz) hergestellt wurden. Bei stereoskopischer Betrachtung erkennt man deutlich, daß die großen kugeligen Teilchen selbst wieder zusammengesetzte Aggregate sind. Das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops reicht nicht aus, um Einzelheiten in der Größenordnung des vermutlichen Inhomogenitätsbereichs von etwa 100 Å unterscheiden zu lassen. Immerhin sieht man bei der stärkeren Vergrößerung schon eine Feinstruktur, die dieser Größenordnung nahekommt. Interessant ist vielleicht noch, daß einzelne Kugelagglomerate eine auffallende Ähnlichkeit mit unserem schematischen Modell für eine Gelstruktur (Abb. 6) zeigen, das somit der Natur doch näher kommt, als es zunächst scheinen mochte. Bemerkenswert ist ferner, daß die Kugelgrößen nicht stetig variieren, sondern in der Hauptsache nur drei Sorten auftreten, u. zw. getrennt in den einzelnen Agglomeraten. Das gilt nicht nur für den gezeigten Ausschnitt, sondern für das ganze Präparat, wie die optische Untersuchung am Elektronenmikroskop ergab. Dieser Umstand ist auch deswegen interessant, weil die übliche Auswertung der Kleinwinkelstreuung als Partikelstreuung immer eine kontinuierliche Größenverteilung liefert.

Zusammenfassung

Es wird die Theorie der Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen unter besonderer Berücksichtigung der statistischen Verhältnisse behandelt. Die verschiedenen Möglichkeiten, die statistische Verteilung von globularen Teilchen mathematisch darzustellen, werden diskutiert. Dabei zeigt sich, daß die Vorstellung des Parakristalls zu keiner korrekten Beschreibung führt. Es wird eine Verteilungsfunktion begründet, die in erster Näherung der von Debye (16) verwendeten entspricht. Unter Verwendung der Formel von Zernicke und Prins wird die Berechnung der Streukurve von Kugelsystemen mit Maxwell-artiger Größenstatistik durchgeführt und dadurch gezeigt, daß auch in nicht sehr konzentrierten und nicht homodispersen Lösungen ein Interferenzeffekt zu erwarten ist. Die Verhältnisse bei Vorliegen von nicht globularen Teilchen werden qualitativ diskutiert. Es wird darauf hingewiesen, daß vor allem bei sehr dichtgepackten Systemen Form und Aggregation der Teilchen ausschlaggebend für das Streuverhalten sind, im Gegensatz zu der üblichen Anschauung, die die Polydispersität in den Vordergrund stellt.



a) b)

Abb. 13 Elektronenmikroskopische Aufnahme von zerstäubtem Naphthalinruß. a) Vergrößerung 1 : 6000, b) Vergrößerung 1 : 19000 des in a) eingerahmten Ausschnittes

Um den häufig auftretenden Gastyp der Kleinwinkelstreuung bei dichtgepackten Systemen zu erklären, wird ein als „Gelstruktur" bezeichnetes neues statistisches Modell aufgestellt und die Charakteristik für einen Fall streng abgeleitet. Die Berechnung der dazugehörigen Streukurven ergibt zwanglos die Existenz einer Streuung vom Gastyp bei Systemen mit Gelstruktur. Zur Charakterisierung eines solchen Systems wird ein Inhomogenitätsbereich eingeführt und eine Formel zu seiner Bestimmung angegeben. Ferner wird eine Überschlagsformel zur Berechnung der inneren Oberfläche abgeleitet.

Zur Veranschaulichung der Auswertungsmethoden werden einige experimentelle Beispiele mitgeteilt, u. zw. Untersuchungen an Phosphormolybdänsäure, Wolframsäure, Molybdänsäure einerseits und an Silikagel und Naphthalinruß andererseits.

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz durchgeführt. Dem Vorstand des Institutes, Herrn Prof. Dr. O. Kratky bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und Förderung zu aufrichtigem Dank verpflichtet. Mein bester Dank gilt ferner Frau Dr. A. Sekora für die Ausführung der Röntgenaufnahmen und Herrn Dr. F. Grasenick, Elektronenmikroskopisches Institut Technische Hochschule Graz, für zwei elektronenmikroskopische Aufnahmen.

Anhang

Die Streukurve des polydispersen Kugelsystems

zu (12)

$$\varphi = \frac{{v_0}^2}{\bar{v} w}\left(\overline{x^6 f^2(x)} - w\frac{v_0}{\bar{v}}\overline{x^3 y^3 (x+y)^3 f(x) f(y) f(x+y)}\right)$$

$$A(x) = \frac{2}{\left(\frac{n-1}{2}\right)!} x^n e^{-x^2}; \quad \bar{v} - v_0 \frac{\left(\frac{n+2}{2}\right)!}{\left(\frac{n-1}{2}\right)!};$$

$$f(x) = e^{-k^2 x^2};$$

$$\overline{x^6 f^2(x)} = \frac{2}{\left(\frac{n-1}{2}\right)!}\int_0^\infty x^{n+6} e^{-(1+2k^2)x^2}\, dx;$$

$$k^2 = \frac{\mu^2}{10};$$

$$= \frac{\left(\frac{n+5}{2}\right)!}{\left(\frac{n-1}{2}\right)!}\cdot \Phi_0; \quad \Phi_0 = (1+2k^2)^{-\frac{n+7}{2}}.$$

Formel 1 Fortsetzung

Substitution:

$$\sqrt{2}x = u+v; \quad \sqrt{2}y = u-v; \quad dx\,dy = du\,dv;$$
$$\alpha^2 = 1+3k^2; \quad \beta^2 = 1+k^2; \quad \gamma^2 = \beta^2/\alpha^2;$$
$$= \left(\frac{2}{\left(\frac{n-1}{2}\right)!}\right)^2 2^{-(n+3/2)}$$
$$\cdot 2\int_0^\infty du \cdot u^3 e^{-\alpha^2 u^2}\int_0^u dv\,(u^2-v^2)^{n+3} e^{-\beta^2 v^2}.$$

Integration durch Reihenentwicklung:

Hier Formeln 2 und 3

$$= \frac{2^{-(n+3)}(n+3)!\sqrt{\pi}\,(4n+17)}{\left[\left(\frac{n-1}{2}\right)!\right]^2}\Phi_1;$$

$$\Phi_1 = (1+3k^2)^{-(n+5)}(1+2k^2)^{-1/2}\left(1+\frac{1}{4n+17}\cdot\frac{k^2}{1+2k^2}\right)$$

$$K = \frac{2^{-(n+3)}(n+3)!\sqrt{\pi}\,(4n+17)}{\left[\left(\frac{n-1}{2}\right)!\right]^2}\cdot\frac{v_0}{\bar{v}}\cdot\frac{\left(\frac{n-1}{2}\right)!}{\left(\frac{n+5}{2}\right)!}$$
$$= \frac{(n+3)!\sqrt{\pi}\,(4n+17)}{2^{n+3}\left(\frac{n+2}{2}\right)!\left(\frac{n+5}{2}\right)!} = 2\frac{4n+17}{n+5}.$$

$$\overline{x^3 y^3 (x+y)^3 f(x) f(y) f(x+y)} = \left(\frac{2}{\left(\frac{n-1}{2}\right)!}\right)^2 \int_0^\infty\int_0^\infty dx\,dy \cdot x^{n+3} y^{n+3} (x+y)^3 e^{-(x^2+y^2+k^2[x^2+y^2+(x+y)^2])}.$$

Formel 1

$$= \frac{2^{-(n-3/2)}}{\left[\left(\frac{n-1}{2}\right)!\right]^2}\int_0^\infty du \cdot e^{-\alpha^2 k^2 u^2} u^{2n+10}\Bigg\{$$

$$\left[\begin{array}{ccccccc} 1 & -\frac{\beta^2}{1!} & \frac{u^2}{3} & +\frac{\beta^4}{2!} & \frac{u^4}{5} & -\ldots \\ -\binom{n+3}{1} & \frac{1}{3} & -\frac{\beta^2}{1!} & \frac{u^2}{5} & +\frac{\beta^4}{2!} & \frac{u^4}{7} & -\ldots \\ +\binom{n+3}{2} & \frac{1}{5} & -\frac{\beta^2}{1!} & \frac{u^2}{7} & +\frac{\beta^4}{2!} & \frac{u^4}{9} & -\ldots \\ \vdots & & & & & & \\ (\pm)\binom{n+3}{n+3} & \frac{1}{2n+7} & -\frac{\beta^2}{1!} & \frac{u^2}{2n+9} & +\frac{\beta^4}{2;} & \frac{u^4}{2n+11} & -\ldots \end{array}\right]$$

Formel 2 Summe: $2^{n+3}(n+3)!\left[\frac{1}{1\cdot 3\ldots(2n+7)} - \frac{\beta^2}{1!}\frac{1}{3\cdot 5\ldots(2n+9)} + \frac{\beta^4}{2!}\frac{u^4}{5\cdot 7\ldots(2n+11)} - \ldots\right]$

$$= \frac{2^{-(n-3/2)}(n+3)!}{\left[\left(\frac{n-1}{2}\right)!\right]^2} \frac{2^{n+2}}{\alpha^{2n+11}} \left(\frac{\left(\frac{2n+9}{2}\right)!}{1\cdot 3\ldots(2n+7)} - \frac{\left(\frac{2n+11}{2}\right)!}{3\cdot 5\ldots(2n+9)} \cdot \frac{\gamma^2}{1!} + \frac{\left(\frac{2n+13}{2}\right)!}{5\cdot 7\ldots(2n+11)} \cdot \frac{\gamma^4}{2!} \cdots \right)$$

$$= \frac{2^{-(n+3/2)}(n+3)!}{\left[\left(\frac{n-1}{2}\right)!\right]^2} \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha^{2n+11}} \left[(2n+9) - (2n+11)\frac{\gamma^2}{1!} \cdot \frac{1}{2} + (2n+13)\frac{\gamma^4}{2!} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} \cdots \right]$$

$$= \sim \left[(2n+8)(1+\gamma^2)^{-1/2} + (1+\gamma^2)^{-3/2} \right]$$

$$= \sim \cdot \frac{a}{\sqrt{2}} (1+2k^2)^{-1/2} \cdot \frac{4n+17}{2} \left(1 + \frac{2}{4n+17} \cdot \frac{k^2}{1+2k^2} \right) \qquad \text{Formel 3}$$

Literaturzitate

1) Kratky, O., Naturwiss. **26,** 94 (1938); **30,** 542 (1942); Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46,** 550 (1940).

2) Guinier, A., C. R. hebd. Séances Acad. Sci., **204,** 1115 (1937); Thèses, Sér. A, Nr. 1854, Univ. Paris (1939); Ann. Physique **12,** 161 (1939); J. Chim. physique **40,** 133 (1943); O. Kratky und A. Sekora, Naturwiss. **31,** 46 (1943); O. Kratky, Mh. Chem. **76,** 325 (1947); J. Polymer Sci., **3,** 195 (1948).

3) Porod, G., Acta physic. austriac. **2,** 255 (1948).

4) Riley, D. P., Proc. Conf. Ultrafine Struct. of Coals 232 (1944).

5) Hosemann, R., Ergebn. exakt. Naturwiss. **24,** 142 (1951).

6) Hosemann R., Kolloid-Z. **117,** 13 (1950).

7) Riley, D. P. und D. Herbert, Biochimica et Biophysica acta, **4,** 374 (1950).

8) Kratky, O., Physik. Z. **34,** 482 (1933); Mh. Chem. **76,** 311 (1947).

9) Hosemann, R., Z. Physik **127,** 16 (1949).

10) Hosemann, R., Z. Physik **128,** 1, 465 (1950).

11) Porod, G., Mh. Chem. **80,** 251 (1949).

12) Zernicke, F. und J. A. Prins, Z. Physik **41,** 184 (1927).

13) Debye, P. und H. Menke, Ergebn. Techn. Röntgenk. **2,** 1 (1931).

14) Fournet, G., Thèses, Série A, Nr. 2384 (Paris 1951).

15) Fournet, G. und A. Guinier, C. Rend. **228,** 66, 1421, 1801; **229,** 1071 (1949).

16) Debye, P., Physik. Z. **28,** 135 (1927).

17) Kratky, O. und G. Porod, J. Colloid Sci., **4,** 35 (1949); G. Porod, Z. Naturforschg. **6a,** 401 (1949).

18) Hosemann, R., Z. Physik **113,** 751; **114,** 133 (1939); Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46,** 535 (1940).

19) Shull, C. G. und L. C. Roess, J. appl. Physics **18,** 295, 308 (1947).

20) Brusset, H., Thèses, Série A, Nr. 2181 (Paris 1948).

21) Brusset, H., J. Devaux und A. Guinier, C. Rend. **216,** 152 (1943).

22) Warren, B. E. und J. Biscoe, J. Amer. ceram. Soc. **21,** 42 (1938); J. appl. Physics **13,** 364 (1942).

23) Elkin, P. B., C. G. Shull und L. C. Roess, Ind. Eng. Chem. **37,** 327 (1945); C. G. Shull, P. B. Elkin und L. C. Roess, J. Amer. chem. Soc. **70,** 1410 (1948).

24) Jellinek, M. H., E. Solomon und I. Fankuchen, Ing. Eng. Chem. **18,** 172 (1946).

25) Kratky, O., G. Porod und L. Kahovec, Z. Elektrochem. **55,** 53 (1951).

26) Johansson, T., Z. Physik **69,** 185 (1931); A. Guinier, C. Rend. **204,** 1115 (1937); **208,** 894 (1939).

27) Janeschitz-Kriegl, H., Dissertation, Univ. Graz 1951, Der Chemieingen., im Druck

28) entnommen von: V. Pöschl, Einführung in die Kolloidchemie, 38, (Dresden, 1914).

Berichtigung

Struktur und Synthese der Halloisite

Von M. Karšulin und V. Stubičan

Kolloid-Zeitschrift **124,** 169 (1951)

Infolge Fehlleitung der Korrektur-Abzüge während Abwesenheit der Autoren konnten diese nicht rechtzeitig dem Verlag zurückgegeben werden. Die dadurch entstandenen Auslassungen, bzw. Fehler werden wie folgt berichtigt:

S. 169, Lit.-Zitat 1: Ann. Chim. Phys.
Lit.-Zitat 5: Amer. Mineral.

S. 170, Lit.-Zitat 6: Brindley, 9 W. u. K. Robinson, Trans. Farad. Soc., **42B,** 198 (1946).
Lit.-Zitat 7: Amer. Mineral.
Lit.-Zitat 8: Amer. Mineral.

S. 171, Lit.-Zitat 13: Schwarz, R. u. R. Walker, Z. anorg. allg Chem. **145,** 304 (1925).

S. 172, Spalte 2, Zeile 13 — 14 v. o.: anstatt Aluminiumazetat — Aluminiumnitrat.

S. 173, Spalte 1, Zeile 10 v. o.: anstatt röntg. amorph. röntg. krist.

S. 174, Spalte 2, Zeile 10 v. o.: anstatt 135°C — 130°C
Zeile 12 v. o.: anstatt 550°C — 540°C
Zeile 15 v. o.: anstatt 135°C — 130°C.

S. 176, Spalte 2, Zeile 8 v. u.: anstatt 135°C — 130°C
Zeile 9 v. u.: anstatt 550°C — 540°C.

Bücherbesprechungen

Lehrbuch der organischen Chemie. II. Teil. Von A. F. Hollemann und F. Richter-Groningen, Berlin, 27. und 28. Auflage, 526 Seiten. (Berlin 1951, Walter de Gruyter u. Co.) Preis DM 24,—.

Das vorzüglich ausgestattete Lehrbuch erscheint in einer neuen Auflage. Es ist vielfach ausführlich erörtert und gewürdigt worden, so daß es sich wohl erübrigen dürfte, eine eingehende Besprechung aller Einzelheiten vorzunehmen. Indessen möge einmal hervorgehoben werden, was bei der Durchsicht des Buches so besonders gefällt: Lehrbücher, die sich darauf beschränken, die organische Chemie lediglich an Hand der üblichen Systeme abzuhandeln, wirken im allgemeinen ein wenig ermüdend auf den Leser. Beim Studium des Hollemann-Richter aber ist das nicht der Fall. Schon die kurze und knappe Darstellung verhindert ein Erlahmen der Aufmerksamkeit. Ganz besonders aber halten die überall eingeflochtenen und ausgezeichneten theoretischen Ergänzungen zumeist physikalisch-chemischer Art das Interesse wach und sorgen gleichzeitig für ein tieferes Verständnis der Zusammenhänge. Schließlich muß auch darauf hingewiesen werden, daß der Umfang des Buches sich in Grenzen hält, obwohl — wie man meinen möchte — eine große Fülle an Material darin verarbeitet worden ist.

W. Scheele (Hannover)

Grundriß der Chemie. Von Fr. Popp. Teil I.: Vereinfachte allgemeine Chemie. 3. Auflage 135 Seiten mit 31 Abb. und 4 ganzseitigen Bildtafeln. Preis brosch. DM 4,70. Teil II.: Anorganische Chemie. 2. Auflage 172 Seiten mit 44 Abb. und 4 ganzseitigen Bildtafeln. Preis brosch. DM 7,50. Teil III.: Organische Chemie. 2. Auflage 152 Seiten mit 12 Abb. und 4 ganzseitigen Bildtafeln. Preis brosch. DM 6,80. (München, Verlag R. Oldenbourg).

Im ersten Teil werden an Hand ausführlich dargelegter Versuche die wichtigsten Tatsachen der gesamten Chemie in einfacher Form als stoffliche Umwandlung beschrieben, ohne daß tiefere Einsichten in das Wesen der chemischen Vorgänge erstrebt werden. Deshalb wird die Ionentheorie überhaupt nicht angewendet, dagegen werden viele physikalische, technische und biologische Vorgänge in ihren chemischen Grundlagen beschrieben. Der Teil I, der sich an Leser (Schüler) wendet, deren allgemeine naturwissenschaftlichen Kenntnisse noch gering sind, dürfte zur Vermittlung eines Überblickes über das Arbeitsgebiet der Chemie durchaus brauchbar sein.

Auf der durch den ersten Teil geschaffenen Grundlage versuchen nun die weiteren Teile aufzubauen, wobei ebenfalls wieder von einfachen Versuchen ausgegangen wird, die oft recht geschickt ausgewählt sind. Da jedoch auch in diesen Abschnitten weniger auf eine gewisse Abrundung des gebrachten Materials Wert gelegt wird, sondern von der Kernchemie und Geochemie bis zu den Hochpolymeren und den Silikonen hin allgemein interessierende Tatsachen in den Vordergrund gestellt werden, kommt die Systematik der chemischen Erscheinungen zu kurz. Dies äußert sich u. a. darin, daß das Periodensystem erst ganz am Ende des anorganischen Teiles besprochen wird. Deshalb glaubt der Referent, daß wohl nur in Verbindung mit einem guten Unterricht aus dem Buch ein wirkliches Verständnis chemischer Vorgänge gewonnen werden kann.

C. Mahr (Marburg/L.)

Physical Methods in Chemical Analysis (Physikalische Methoden in der analytischen Chemie). Herausgegeben von Walter G. Berl-Silver Spring, USA, Bd. 1, 664 Seiten, zahlreiche Abb. u. Tabellen. (New York 1950, Academic Press Inc. Publishers). Preis: $ 12.00.

Es bedarf kaum einer Erwähnung, daß physikalische und physikalisch-chemische Methoden in der analytischen Chemie eine steigende Bedeutung gewinnen. Daher müssen Bücher, in denen diese beschrieben werden und ihre Anwendung erläutert wird, sehr begrüßt werden. Das vorliegende umfangreiche und nach Ansicht des Referenten ausgezeichnet geschriebene Buch beschränkt sich auf die Abhandlung der in der analytischen Chemie gebräuchlichen optischen Methoden: Die Röntgenographie und ihre Anwendung in der Untersuchung von Pulvern, Metallen und Fasern; die Elektronenbeugung; die Spektrophotometrie und Kolorimetrie; die Emissionsspektralanalyse; die Infrarot-Spektroskopie; die Raman-Spektroskopie die Refraktrometrie; die Elektronenmikroskopie und die Massenspektroskopie. Im Vordergrund stehen jeweils die Entwicklung der theoretischen Grundlagen der einzelnen Verfahren sowie die Beschreibung der verschiedenen verwendbaren apparativen Einrichtungen. Für den Kolloidchemiker von besonderem Interesse dürfte das 60 Seiten umfassende Kapitel über die Röntgenographie von Fasern (Hochpolymere) sein. Zahlreiche Abbildungen und Tabellen illustrieren das im übrigen ganz ausgezeichnet ausgestattete Buch.

W. Scheele (Hannover)

Angewandte Gitterphysik. Behandlung der Eigenschaften kristallisierter Körper vom Standpunkt der Gittertheorie. Von W. Kleber-Bonn. 215 S. mit 54 Abbildungen im Text. 2. verbesserte Auflage. (Berlin 1949, Walter de Gruyter & Co.). Preis geb. DM 12,—.

Von der Physik des Kristallgitters als Vorstellungszentrum ausgehend versucht der Verfasser die wesentlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften der Kristalle mit mäßigem theoretischem Aufwand darzustellen, wobei auch die Grenzflächenreaktionen nicht vernachlässigt werden. Ebenso wird die Realstruktur der Kristalle mit ihren Baufehlern und Fehlordnungen behandelt mit besonderer Anwendung auf die Lumineszenzerscheinungen. An geordneten Strukturen hochmolekularer Stoffe, (für die Zellulose und Kautschuk als Beispiele kurz behandelt werden) interessierte Kolloidchemiker werden dem handlichen Bändchen mancherlei Anregung entnehmen können.

L. Hock (Marburg/L.)

Chemie und Technik der Azetylen-Druck-Reaktionen. Von W. Reppe-Ludwigshafen. 131 Seiten mit 124 Abb. (Weinheim 1951, Verlag Chemie GmbH.). Preis geb. DM 9,50.

Nachdem W. Reppe 1949 sein Buch „Neue Entwicklungen auf dem Gebiete der Chemie des Azetylens und Kohlenoxyds" veröffentlicht hat, fügt er diesem nun ein zweites hinzu. Während

im ersten vornehmlich die chemischen Zusammenhänge, also die Chemie der sich auf dem Azetylen aufbauenden Synthesen, im Vordergrund stehen, behandelt die zweite Veröffentlichung hauptsächlich die Technik dieser chemischen Prozesse. Ausgehend von Untersuchungen über die Handhabung des reinen Azetylens und seiner Mischungen mit verschiedenen anderen Gasen, besonders unter erhöhten Drucken, werden die bei der Durchführung von Synthesen auf der Basis von Azetylen zweckmäßigen technischen Einrichtungen und Vorsichtsmaßnahmen entwickelt und beschrieben. In einem zweiten Kapitel wird nochmals kurz auf den Chemismus der einzelnen Verfahren eingegangen. Ein etwa 60 Seiten umfassendes drittes, das Buch beschließendes Kapitel behandelt dann eingehend die einzelnen Fabrikationsprozesse. Dieses Kapitel dürfte für den Chemie-Ingenieur von besonderem Interesse sein. Zahlreiche Abbildungen und Skizzen erläutern hierbei den Text. Das sehr klar geschriebene Buch stellt eine wertvolle Ergänzung des bereits 1949 erschienenen ersten Buches von W. Reppe dar und dürfte wegen der besonderen Bedeutung, die die Synthesen auf der Basis von Azetylen besitzen, große Beachtung finden, zumal der Autor als der Schöpfer einer ganz neuen Chemie des Azetylens angesehen werden muß und er daher wie kein anderer dazu berufen ist, sich zu diesem Thema zu äußern.

W. Scheele (Hannover)

Referate

II. Chemie und Mineralogie

a) Physikalische Chemie

Stach, H.-Aachen, **Bewertung von Ionen-Austauschern unter besonderer Berücksichtigung ihrer Austauschgeschwindigkeiten.** (Angew. Chem. **63**, 263, 1951). (4 S.).

Verf. beschreibt den Aufbau und die Konstitution verschiedener Kationenaustauscher. Nach einer Bewertung von Ionen-Austauschern auf Grund ihrer relativen Austauschkapazität φ werden die φ-Werte erörtert und die Austauscher nach ihrer Austauschgeschwindigkeit (Halbwertszeit) bewertet. Die Gesichtspunkte für einen erfolgreichen technischen Einsatz werden aufgezählt und diskutiert.

R. Schäff (Frankfurt/M).

Evans, A. u. C. Q. Keiller-Forschungslaboratorien der Berry Wiggins Co. Ltd. London E. 15, **Apparat zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit bituminöser Emulsionsfilme.** (J. Soc. Chem. Ind. **69**, 1, 1950). ($2^3/_4$ S.).

Es wird ein Apparat beschrieben, der zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit bituminöser Emulsionen dient, die mit Ton vermischt sind und deren Durchlässigkeit größer ist als jene des gewöhnlichen Bitumens. Der einen Film bekannter Ausmaße passierende Wasserdampf wird von Mg $(ClO_4)_2$ aufgenommen und die Gewichtszunahme innerhalb der geschlossenen Apparatur bestimmt.

K. Steiner (Dachau)

Austerweil, G. V.-Paris, **Übersicht über einige grundsätzliche Begriffe bei Ionenaustauschern.** (Bull. Soc. Chim. France **12**, 1120, 1950). (5 S.).

Am Beispiel der Zeolithe gibt Verfasser einen Überblick über die Eigenschaften und Anwendungen von Ionenaustauschern. Der Ionenaustausch stellt eine definierte chemische Reaktion entsprechend dem Massenwirkungsgesetz dar, die einer Adsorption an der Grenzfläche Austauscher/Flüssigkeit folgt. Das chemische Gleichgewicht, welches sich an der Grenzfläche einstellt, wird durch das Verhältnis der Löslichkeiten der 2 Formen des Austauschers, der ursprünglichen und der sich während des Austauschs einstellenden Form, bestimmt. Dieses Verhältnis kann durch den pH-Wert der Lösungen verändert werden und ist abhängig von der Aktivität des Austauschers. Der Ionenaustausch kann als eine Art Extraktion des in der Lösung vorhandenen Ions durch den festen Austauscher, der sich wie eine nichtmischbare Flüssigkeit verhält, betrachtet werden. Alle anderen Erklärungen dieses Effekts, wie der Einfluß der Wertigkeit oder des Ionenvolumens u. a., scheinen sich auf diese Deutung zurückführen zu lassen.

R. Schäff (Frankfurt/M).

III. Physik, Mathematik und verwandte Wissenschaften

a) Physik

Smit, N. W. und F. A. Kröger, **Lumineszenz von mit Blei aktiviertem Zinksulfid.** (J. Opt. Soc. Amer. **39**, 661, 1949). ($2^1/_2$ S.).

Unter den Emissionsbanden, die Zinksulfid nach Aktivierung mit Blei haben kann, sind nur zwei (4850 Å und 6100 Å) dem Pb zuzuschreiben. Sind Chloridspuren zugegen, so tritt unter oxydierenden Präparationsbedingungen (Pb als $Pb(NO_3)_2$, H_2S-Atmosphäre) die 6100 Å-Bande und die blaue Zn-Bande in Erscheinung, bei reduzierenden Bedingungen (Pb als Metall, N_2-Atmosphäre) dagegen die 4850 Å-Bande und starke Ausleuchtempfindlichkeit dieser. In chlorfreiem ZnS tritt zusätzlich eine Bande (5100 bis 5150 Å) auf, die Zinküberschuß zugeschrieben wird. Die 4850 Å-Zentren bestehen aus Pb^+ und Cl^-, die auf normalen Gitterplätzen sitzen, die 6100 Å-Zentren dagegen aus Pb^{2+}, die Zn^{2+} ersetzen.

P. Brauer (Mosbach)

Kröger, F. A. und J. Dikhoff, **Dreiwertige Kationen in fluoreszierendem Zinksulfid.** (Physica **16**, 297, 1950). (20 S.).

In ZnS müssen die einwertigen Aktivatoren (Ag^+, Cu^+ etc.) entweder durch einwertige Anionen oder durch mehr als zweiwertige Kationen ladungskompensiert werden. Dies wird für 16 drei- und vierwärtige Kationen untersucht und durch zahlreiche Messungen bestätigt, wobei die durch Anwesenheit mehrerer Zentrenarten bzw. Emissionsbanden verursachten Komplikationen geklärt und Zentrenmodelle gegeben werden.

P. Brauer (Mosbach)

VI. Hochpolymere Stoffe

d) Elastomere und Weichmacher

Kirchhof, F.-Schwetzingen, **Neopren und seine typische Verwendungsmöglichkeit.** I. (Gummi und Asbest **4**, 21, 1951). (3½ S.). II. (**4**, 51, 1951). (3 S.). III. (**4**, 84, 1951). (3¼ S.).

I. Die auf einige Aufsätze berechnete Übersicht beginnt mit der Erläuterung der Entstehungsgeschichte des neuen synthetischen Elastomers (Polychloropren). Danach werden grundlegende Tatsachen über die chemischen und Verarbeitbarkeitseigenschaften mitgeteilt und die wichtigsten physikalischen Kennzahlen der beiden Polymerisationsstufen der α- und μ-Polymeren angegeben. Die ultramikroskopischen Untersuchungen E. A. Hausers an Neopren und anderen Elastomeren werden besprochen und deren Ergebnisse verglichen. Ein weiteres Kapitel dient der Beeinflußbarkeit der Kristallisationsneigung des Neoprens durch Ester-Weichmacher und Kohlenwasserstofföle aus Petroleum oder Steinkohlenteer. Schließlich werden zum Abschluß des ersten Teils die Eigenschaften verschiedener älterer Neopren-Typen mitgeteilt, die etwa bis 1940 in Gebrauch waren und auch heute noch für Spezialzwecke hergestellt werden.

II. Anschließend werden nun die neueren Neoprenetypen besprochen. Es werden im einzelnen für jede Type der chemische Charakter und die daraus resultierenden chemischen und anwendungstechnischen Eigenschaften mitgeteilt. Ferner wird über das Vulkanisationsverhalten und die physikalischen Eigenschaften verschiedenartig gefüllter Vulkanisate berichtet.

III. Schließlich bespricht der Autor den Reaktionsmechanismus der Neoprenvulkanisation. Diese wird u. a. auf die Herstellung von neuen C—C-Bindungen zurückgeführt, die ja weitaus stabiler sind als die bei der NK-Vulkanisation entstehenden S-Brückenbindungen, woraus sich auch erklärt, daß Neopren nicht im eigentlichen Sinne des Wortes mehr regeneriert, sondern nur mehr replastifiziert werden kann. Dieses Verhalten wird bei der zuletzt entwickelten Type W etwas gemildert, da es ein Mischpolymerisat ist. Dann wird im einzelnen die Vulkanisation der verschiedenen Neoprenetypen besprochen und auf die Rolle der anorganischen Vulkanisationskatalysatoren wie MgO, ZnO und PbO eingegangen. Die Menge des benötigten MgO konnte mit fortschreitender Weiterentwicklung immer mehr verringert werden. Schließlich konnten auch organische Beschleuniger benützt werden, denn das MgO erwies sich dabei immer mehr als Verzögerer, was im einzelnen näher begründet und erläutert wird an Hand des Anspringverhaltens. PbO findet nur zusätzliche Anwendung bei den Typen KNR und RT, bei letzterer in Verbindung mit S. Weitere Eigentümlichkeiten des PbO werden mitgeteilt. Außer diesen 3 Oxyden finden kaum andere Verwendung für diesen Zweck. Danach wird auf die Rolle des S und der organ. Beschleuniger näher eingegangen. Bei den neuesten Typen finden sie entgegen früheren Anschauungen wieder Verwendung. Das Vulkanisationsverhalten und die Verwendungsgebiete dieser Beschleuniger werden in weiteren Tabellen angegeben. Es ergaben sich gegenüber der Wirksamkeit oft eigenartige Antagonismen zum NK. Schließlich geht der Autor noch auf die Rolle der organischen Säuren wie Salizylsäure und Stearinsäure bei der Vulkanisation des Neopren ein, wobei sich dieselben uneinheitlich verhalten.

E. Höß (Aachen)

e) Polyplaste, künstliche Klebstoffe, Weichmacher

Hopff, H. und C. Rautenstrauch-BASF. **Chemie und Technik des Vinylidenchlorids.** (Makromol. Chem. **6**, 39. 1951) (20½ S.).

Die Verfasser geben einen Überblick über die Herstellung, die Eigenschaften und besonders über die Polymerisation und Mischpolymerisation des Vinylidenchlorids (as.-Dichloräthylen). In Gegenwart von Luft bildet das Monomere leicht Peroxyde, welche eine spontane Polymerisation auslösen. Die mit Redoxsystemen in Emulsion polymerisierten Produkte zeigen eine bessere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln als die schwer löslichen bzw. nur quellbaren gewöhnlichen Polymerisate. Die Einstoffpolymerisate des Vinylidenchlorids mit einem Erweichungspunkt von 210—220° (Vicat) eignen sich wegen der bei 150—200° stattfindenden Zersetzung nicht zur Verarbeitung. Außer den Mischpolymerisaten mit Akrylnitril, Akryl- bzw. Methakrylsäureestern, Vinylmethylketon und Butadien werden besonders die mit Vinylchlorid [Typ Diorid (PC 120) und Typ Saran] erwähnt und mit anderen Hochpolymeren hinsichtlich ihrer Eigenschaften verglichen. Röntgendiagramme von Vinylidenchlorid/Vinylchlorid-Mischpolymerisaten zeigen die große Neigung dieser Produkte zur kristallinen Orientierung. Die durch Reckung orientierten Fasern aus PC 120 besitzen eine hohe Zerreißfestigkeit, hohen Erweichungspunkt und große Beständigkeit gegen Säuren und Laugen. Erwähnung finden ferner Dreistoffpolymerisate, wie die aus Butadien, Vinylidenchlorid und Akrylnitril, wegen ihrer Festigkeit und Lösungsmittelbeständigkeit.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Kohlschütter, H. W.-Darmstadt, **Über die Chemie der Silikone.** (Fschr. chem. Forsch. **1**, 1 (1949). (60 S.).

Der Verfasser gibt einen zusammenfassenden Überblick über die Entwicklung der Silikone und erwähnt dabei besonders die Beziehungen der speziellen Silikon-Forschung zu angrenzenden Forschungsgebieten (z. B. zur Kolloidchemie). Die Bezeichnung „Silicon" wurde für zwei ganz verschiedenartige Typen sauerstoffhaltiger Silizium-Verbindungen eingeführt; zweckmäßig werden aber Silikone als molekülbildende Verbindungen und Silikone als Kristallverbindungen unterschieden. Die Herstellung der organo-substituierten Siliziumhalogenide als Ausgangsprodukte der Silicone, die Hydrolyse und Kondensation, Typen niedermolekularer Methyl-polysilikone (Methoden der Strukturbestimmung) und spezielle Reaktionen werden beschrieben und abschließend die Silikone hinsichtlich ihrer technischen Einsatzfähigkeit als Werkstoffe betrachtet. (147 Literaturzitate).

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Rochow, E. G. und T. G. Rochow-Stamford, Conn., **Eigenschaften und Molekulargewichte einiger Siliconpolymerer.** (J. Phys. Coll. Chem. **55**, 9 (1951). (7 S.).

Die Verfasser geben eine kurze Übersicht über die kolloidchemisch interessanten „oberflächenak-

tiven" Eigenschaften von Siliconen und deren Verwendung als Antischaummittel, Homogenisierungsmittel („silking") für Farben, Trennmittel beim Formpressen und Hydrophobierungsmittel. Manche dieser Effekte hängen z. T. mit der sehr geringen Verträglichkeit von Silikonen mit organischen Ölen, Harzen und Elastomeren und mit den schwachen zwischenmolekularen Kräften zusammen. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Bruchflächen von Silikongummi, der bei —190° gebrochen worden war, zeigen eine kornartige Oberfläche mit diskreten Partikeln, welche Moleküle oder zum mindesten Gebilde in dieser Größenordnung darzustellen scheinen, deren Molekulargewicht zu ca. 308 000 ermittelt wurde. Aufnahmen von öligen und wachsartigen Polydiäthylgermaniumoxyden weisen einzelne Makromoleküle auf, die sich zu sechseckigen Gebilden (Kantenlänge 2 μ) zusammenlagern. Diese „Kristalle" zeigen eine überraschende Ähnlichkeit mit Bohnenmosaikvirus oder Rothamsted-Virus, so daß sich die Frage erhebt, ob Kristalle synthetischer Polymerer mit Viruskristallen isomorph sein können, wobei sie vielleicht das Wachstum oder die Funktion dieser Viren stören würden.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

f) Besondere Eigenschaften von hochpolymeren Stoffen

Wall, F. T., G. S. Stent u. J. J. Ondrejcin. **Die elektrolytischen Überführungseigenschaften polymerer Säuren.** (J. Phys. Coll. Chem. **54**, 979, 1950) (11 S.).

Im Anschluß an die Theorie Debyes, bei der das hochpolymere Molekül als eine Kette aus einzelnen Kugeln aufgefaßt wird, wird ein Ausdruck für die Beweglichkeit polymerer Anionen angegeben. Die Beweglichkeit ist nur vom Verhältnis des Ionisationsgrades zu dem molekularen Reibungskoeffizienten und nicht vom Polymerisationsgrad abhängig. Eine Fraktionierung kann, so behaupten die Rechnungen, nur erfolgen, wenn der Ionisierungsgrad vom Molekulargewicht abhängt. Es wurden von 3 Polyakrylsäurefraktionen und einem hydrolysierten Mischpolymerisat von Maleinsäureanhydrid und Styrol mittels einer modifizierten Hittorfschen Apparatur Überführungsmessungen ausgeführt. Die Überführungszahlen erwiesen sich wirklich dem Ionisationsgrad proportional. Die Versuche, durch Elektrolyse zu fraktionieren, sind nicht ganz eindeutig. Aus Zähigkeitsmessungen der Anoden- und Kathodenraumflüssigkeit und Bestimmung der „intrinsic viscosity" wurde auf eine Fraktionierung des Mischpolymerisates nach dem Molekulargewicht und bei einem 2. Versuch auf eine gewisse Trennung einer Mischung aus Polyacrylsäure und dem Mischpolymerisat geschlossen. Für Polyakrylsäure allein ergab sich keine Fraktionierung. Doch unterschieden sich die Polyakrylsäuren verschiedenen Polymerisationsgrades auch nicht im Ionisierungsgrad. Weitere Versuche sind geplant.

H. Lang (Mannheim)

Tompa, H., **Über die Fällungsschwelle bei Lösungen heterogener Polymerer.** (Trans. Far. Soc. **46**, 970, 1950). (7½ S.).

Die Theorie von Flory über Löslichkeit homogener Polymerer gibt Formeln für den niedrigsten Wert der Wechselwirkungskonstanten, bei dem gerade noch Entmischung erfolgen kann, und die dazugehörige Zusammensetzung des Lösungsmittels an. Da die Wechselwirkungskonstante dann nur eine Funktion der Temperatur ist, entspricht ihrem Minimum ein kritischer Punkt. Bei Lösungen heterogener Polymerer (also mindestens ein 3-Komponentensystem mit 2 verschieden hoch polymeren, sonst aber gleichen Komponenten), entspricht im allgemeinen die Mischungszusammensetzung an der Fällungsschwelle, deren Wechselwirkungskonstante ein Minimum ist, nicht einem kritischen Punkt. In Erweiterung der Theorie von Flory und Huggins wird der Zusammenhang zwischen dem Minimumwert der Wechselwirkungskonstanten und der Zusammensetzung der heterogenen Polymeren, bzw. der Zusammensetzung der entmischten Phasen, angegeben. Die Ergebnisse werden auf die experimentellen Löslichkeitsdaten eines Butadien-Styrol-Mischpolymerisates in Äthylalkohol (Gavoret u. Magat) angewandt. Die Übereinstimmung ist in Anbetracht der Vereinfachungen der Theorie nicht unbefriedigend.

H. Lang (Mannheim)

Wales, M., Adler, F. T. und van Holde, K. E. - Madison, Wisc., **Sedimentationsgleichgewichte polydisperser, nichtidealer, gelöster Stoffe. VI.** (J. Phys. Coll. Chem. **55**, 145, 1951). (17 S.).

Eine Methode zur Bestimmung des Durchschnittsmolekulargewichts M_n (Zahlenmittel) von Hochpolymeren auf Grund von Messungen des Sedimentationsgleichgewichts mit der Ultrazentrifuge wird beschrieben. Ergebnisse mehrerer Versuche an Polyisobutylen und Polystyrol zeigen im Mittel eine Abweichung von 5,8% gegenüber den osmotisch bestimmten Molekulargewichten und eine maximale Abweichung von 9,1%. Im Gegensatz zur direkten Messung des osmotischen Drucks läßt sich die beschriebene Methode bei Produkten mit sehr hohen Molekulargewichten anwenden, wobei sie für sehr genaue Ergebnisse eine Kenntnis von M_z/M_w des untersuchten Materials voraussetzt; dies ist jedoch keine grundsätzliche Forderung der Methode. Das Molekulargewicht kann so im Bereich von $M_n = 15\,000$ bis 10^7 bestimmt werden. Das Gleichgewicht stellte sich bei den beschriebenen Versuchen nach ca. 1 Woche ein. An den Systemen Polystyrol-Butanon, Zelluloseazetat-Aceton bzw. Polyisobutylen-2·2·4-Trimethylpentan wird gezeigt, daß thermodynamische Faktoren des Polymerisat/Lösungsmittel-Systems (μ und B) auch aus den Sedimentationsversuchen ermittelt werden können. Eine Methode zur Festlegung der ungefähren Molekulargewichtsverteilungskurven auf Grund der Messungen mit der Ultrazentrifuge wurde ausgearbeitet und die Anwendbarkeit an Zelluloseazetat, Polyisobutylen und Polystyrol nachgeprüft. Molekulargewichtsverteilungskurven, bei denen $M_n : M_w : M_z = 1 : 2 : 3$ ist, scheinen bei unfraktionierten Polymeren vorherrschend zu sein.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Dainton, F. S. und K. J. Ivin, **Veränderung der Entropie und Enthalpie bei der Polymerisation.** (Trans. Far. Soc. **46**, 331, 1950). (17 S.).

Die Wärmetönung der Polymerisation kann nach verschiedenen Methoden bestimmt werden: Aus der Verbrennungswärme der Polymeren und Monomeren, durch direkte kalorimetrische Messung, Messung der Polymerisationsgeschwindigkeit in der Nähe der Gleichgewichtstemperatur und Messung der Gleichgewichtstemperatur als Funktion der Konzentration der Monomeren.

Unter den verschiedenen Methoden der zahlenmäßigen Abschätzung wird die von Anderson, Beyer und Watson hervorgehoben, bei der die Bildungswärme und -entropie aus Anteilen für die verschiedenen Atomgruppen zusammengesetzt wird. — Die Polymerisationsentropie kann man direkt erhalten durch Messung der Gleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Temperaturen oder durch Messung der Enthalpieänderung und einer Gleichgewichtstemperatur. Weitere Methoden der Bestimmung der Entropie sind: Aus den Standardentropien des Polymeren und Monomeren und aus dem Verhältnis der Häufigkeitsfaktoren der Polymerisations- und Depolymerisationsreaktionen. Berechnete und experimentell gefundene Gleichgewichtstemperaturen werden diskutiert.

H. Lang (Mannheim)

Frank, H. P. und J. W. Breitenbach-Wien, **Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an Polystyrolen und die Grundviskosität-Molekulargewicht-Beziehung.** (Monatsh. Chem. 81, 570, 1950). (12 S.).

Es werden thermische Anfangspolymerisate bei 20, 60, 100 u. 140° C hergestellt und in Fraktionen zerlegt. Da sich herausstellt, daß bei Verwendung von Methyläthylketon eine lineare Extrapolation der π/c-Werte für $c = 0$ (π = osmotischer Druck, c = Konzentration i. g/l) nicht möglich ist und z. T. negative Grenzwerte ergibt, werden die Fraktionen in Methyläthylketon-Azeton-Gemisch gemessen, in dem π/c von der Konz. fast unabhängig ist. — Die Grundviskositäten $[\eta]$ (in l/g) werden in Toluol gemessen. In der Beziehung $[\eta] = K \cdot M.^{a}$ hängt K von der Polydispersität ab und nimmt ferner mit fallender Polymerisationstemperatur zu ($9{,}3 \cdot 10^{-7} - 1{,}3 \cdot 10^{-5}$), während a abnimmt (0,93 bis 0,76).

H. Leugering (Kelheim/D.)

Breitenbach, J. W. und H. P. Frank-Wien, **Über osmotische und Quellungsgleichgewichte von Polystyrol.** (Monatsh. Chem. 79, 531, 1948). (23 S.).

Es sollen in der Arbeit die für die Quellung vernetzter Polystyrole charakteristischen thermodynamischen Funktionen ermittelt und mit den entsprechenden Funktionen der löslichen, unvernetzten Polystyrole verglichen werden. Es wurden in Benzol, Toluol und Methyläthylketon osmotische Messungen im Konzentrationsbereich von 10 bis 30 g/l bei 20 u. 40° C, sowie Bestimmungen des Quellungsdruckes von gequollenen vernetzten Polystyrolen im Konzentrationsbereich von 2,5 bis 12,5 Gew.% bei 20 und 60° C durchgeführt. Die π/c-Werte (π = osmotischer Druck, c = Konz. in g/l) sind für $c > 10$ g/l linear von c abhängig. Bei kleineren c-Werten treten Abweichungen auf. Die aus den π/c-Werten nach der Huggin schen statistischen Theorie errechneten Verdünnungsentropien sind weit größer als die experimentell aus der T-Abhängigkeit der freien Verdünnungsenthalpie erhaltenen. — Die Verdünnungsenthalpien sind negativ; sie können nach der van Laar-schen Beziehung dargestellt werden. Bei den Quellungen treten gewisse Abweichungen auf. — Die begrenzte Quellbarkeit äußert sich thermodynamisch in stark negativen Verdünnungsentropien. Deutung an Hand der Floryschen Theorie. — Bei den Quellungen tritt in Benzol und Methyläthylketon eine schwache, in Chloroform eine stärkere Kontraktion, in Zyklohexan dagegen eine Dilatation des Gesamtvolumens auf. In Benzol, Toluol, Methyläthylketon, Chloroform u. Dioxan nimmt der Quellungsgrad mit steigender Temp. ab, in Aceton, Zyklohexan u. Methanol nimmt er zu.

H. Leugering (Kelheim/D.)

Müller, F. H.-Marburg, **Die Kunststoffe, eine Klasse zwischen Stahl und Flüssigkeit. Allgemeine Betrachtungen zu Fragen des physikalischen Verhaltens.** (Kunststoffe 41, 41, 1951). (7 S.).

Als wesentliches Merkmal der Kunststoffe wird die Regelbarkeit ihrer physikalischen Eigenschaften angesehen. Man kennt heute alle Variationen zwischen spröden, glasartigen Massen und Flüssigkeiten. Einer Deutung dieses Verhaltens wird der strukturelle Aufbau zu Grunde gelegt. Kautschukelastizität, hornartiges Verhalten und Schrumpfung dienen als Beispiele für diese Betrachtungsweise. An Hand eines Einteilungsschemas hochpolymerer Assoziationstypen auf Grund des molekularen Kraftfeldes der monomeren Einheit (Dispersions-, polarer bzw. nebenvalenter Typ) und ihres symmetrischen bzw. unsymmetrischen Baues wird gezeigt, daß sich die Kunststoffe weitgehend nach ihrem thermischen und mechanischen Verhalten ordnen. Verf. erörtert im weiteren das dielektritrische Verhalten, die elastische Dispersion und die Kaltverstreckung der Kunststoffe und zeigt den praktischen Wert einer solchen Systematik auf.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

VIII. Faden- und Folienforschung

b) Faser- und Fadenzustand

Hermans, P. H.-Utrecht, **Röntgenstrahluntersuchungen über die Kristallinität von Zellulose.** Makromol. Chem. 6, 25 1951. (5 S.).

Übersicht über die Ergebnisse der Bestimmung des kristallinen Anteils der Zellulose mittels photometrischer Auswertung von Röntgendiagrammen. Von den Zellulosekunstfasern haben nur verseifte Azetatstreckreyon und Fiber G mehr als 40% kristallinen Anteil, sowie aus sehr verdünnter Lösung heißgefällte Viskose. Bei Viskosereyon läßt sich auch durch eine Nachbehandlung mit kochender 2,5 n H_2SO_4 oder mit 18 proz. NaOH bei 20°C (mit nachfolgender Waschung in heißem Wasser) der kristalline Anteil erheblich erhöhen (im Gegensatz zu Ramie oder Holzzellulose). Mahlung mittels der Schwingmühle erniedrigt den kristallinen Anteil auf einen Wert nahe Null; nachfolgende Benetzung mit Wasser erhöht wieder auf den ursprünglichen Wert. Zellulosesole nach Dänby und Ribi aus hydrolysierten Zellulosefasern haben, wenn von nativem Material ausgegangen wurde, denselben kristallinen Anteil wie dieses; im Fall merzerisierten Ausgangsmaterials wird ein höherer kristalliner Anteil gefunden.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Signer, R., H. Pfister u. H. Studer-Bern, **Elektronenmikroskopie der Oberfläche von Textilfasern.** Makromol. Chem. 6, 15 1951. (9½ S.).

Vorläufige Mitteilung über ein von den Verff. entwickeltes Polystyrolabdruckverfahren für Textilgewebe (Aufdampfung von Quarz, Ablösung des Polystyrols mittels Äthylbromid). 16 Abb. von

Baumwolle, Wolle (ausgezeichnete Wiedergabe der Schuppenanordnung), Naturseide, Vinyon, Nylon, PeCe, Viskosereyon und Terylen.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

IX. Biologie und Physiologie

a) Pflanzen- und Tierstoffe und Strukturen

Pauli, Wo.-Zürich, **Elektrochemisch-konstitutive Beziehungen bei Proteinen.** (Helv. Chim. Acta, **30**, 79, 1947). (20½ S.).

Es wird ein umfassender Überblick der in den letzten drei Jahrzehnten veröffentlichten Arbeiten und eine kritische Zusammenfassung der bis heute vorliegenden Erkenntnisse gegeben. Eine praktisch vollständige Erfassung der positiven und negativen Gruppen der Proteine ist auf dem Wege der potentiometrischen Titration, unter Einhaltung bestimmter Kautelen, möglich, die mit brauchbarer Annäherung auch die Protonen-Aufnahme bzw. Abgabe im Überschuß von Säure oder Lauge zu bestimmen gestattet. Auf Grund älterer und neuerer Messungen von n_{III}, der Normalität aufgenommener oder abgegebener Protonen, und der für diesen Wert gefundenen Höchstzahlen sind Ovalbumin und Seralbumin mehr negative, Pseudoglobulin und Hämoglobin mehr positive Eiweißkörper; da jedoch beim Pseudoglobulin der isoelektrische Punkt und das Eigen-p_H trotz Überwiegen von n_{III}^+ auf der sauren Seite liegen (beim Hämoglobin sind sie höchstens neutral), wandert das Pseudoglobulin kathodisch. — Die basischen und sauren Anteile des Proteins lassen sich in zwei Hauptgruppen zesammenfassen. Die stärksten sauren oder basischen Gruppen werden die innere Salzbildung, d. h. den zwitterionischen Aufbau, besorgen, die schwachen sauren oder basischen Seitenglieder werden dann die zweite Hauptgruppe bilden, die a) aus einem sozusagen hydrolytischen Anteil des inneren Salzes und b) aus jenen verbleibenden überschüssigen sauren oder basischen Gruppen besteht, wie sie der Differenz maximaler Proton-Aufnahme oder-Abgabe entsprechen. Zur Salzbildung in der zweiten Hauptgruppe wird ein mehr oder weniger großer Überschuß von Säure oder Base erforderlich sein, ebenso zur etwaigen Trennung von durch innere Absättigung neutralisierten, positiven und negativen Gruppen. Am Beispiel des Hämoglobins (Pauli und Schwarzacher, Helv. Chim. Acta **28**, 645. 1945) wurde gezeigt, daß ein Verfahren zur Trennung der zwei Hauptgruppen der sauren und basischen Seitenglieder und damit zur Feststellung des zwitterionischen Anteils sich aus der Viskositätsbestimmung (η) ergibt. Das Optimum von η trifft mit dem durch potentiometrische Bestimmung der Gegenionen (Cl') zu ermittelnden Aktivitätsminimum derselben im Eiweißsalz, sowie mit dem Optimum der auf das Proteinsalz entfallenden Leitfähigkeit zusammen.

Neuere Messungen des Ganges der spezifischen Drehung $[\alpha]_D$ und ihres Vergleichs mit dem Viskositätseffekt bei Überführung des Proteins in die einsinnige ionische Form (Pauli, Helv. Chim. Acta, **28**, 1426. 1945) bestätigten frühere Feststellungen. Danach weist $[\alpha]_D$ zum Unterschiede vom anfänglich mäßigen Anstieg der η-Werte erst mit Einsetzen des steilen η auch eine kritische Erhöhung auf, die dann für die positiven bzw. negativen Eiweißionen an den gleichen, so stark auseinander liegenden n_{III}-Werten erfolgt wie der η-Umschlag. Das entspricht der Möglichkeit, daß erst mit der Auseinanderspreizung auch jene, die optische Änderung tragenden Anteile des Proteins der Reaktion zugänglich oder fähig werden.

Obwohl Kasein ein starkes Überwiegen der Dikarbonsäuren zeigt, ist es wasserunlöslich; es müssen daher die überschüssigen COOH-Gruppen praktisch undissoziiert sein, wie etwa bei den höheren Fettsäuren, die allein nicht einmal Hydrosole zu bilden vermögen. An sich wären beim Kasein soweit positive Gruppen vorhanden, daß sie für eine zwitterionische Aufladung vom Ausmaß des Ovalbumins ausreichen könnten. Wenn es trotzdem beim Kasein nicht zur Bildung eines wasserlöslichen inneren Salzes kommt, muß man zu folgender Erkenntnis kommen: Wenn bei einem wasserunlöslichen Protein seitenständige positive und negative Gruppen in erheblicher Zahl vorliegen, hat eine fast vollständige innere Absättigung und damit Dehydratation derselben stattgefunden. Extreme Fälle stellen im gleichen Sinne wie das Kasein die beiden Proteine Gliadin und Edestin dar. Arginin und Lysin sind mit ihren langen Ketten an sich schon für innere Absättigung günstig. Einen besonderen Typus bildet das wasserunlösliche Seidenfibroin, das überhaupt verschwindend wenig Diamino- und Dicarbonsäuren enthält, also keine Grundlage für die Bildung ionischer, hydratisierbarer Gruppen besitzt.

Bei der Wasserlöslichkeit gewisser Proteine spielen neben den hydrophilen Gruppen die lipophilen Anteile eine Rolle; deren sich indirekt im Sinne einer Begünstigung der Wasserlöslichkeit auswirkende Funktionsmöglichkeit liegt offenbar in einer räumlichen Behinderung einer inneren Absättigung entgegengesetzter ionischer Gruppen durch zwischengelagerte, geeignete anhydrophile Gruppen (Leucin im Seralbumin und Laktalbumin, Globin im Haemoglobin).

Die unterschiedliche Beeinflussung der Hitzegerinnung von Seralbumin und Ovalbumin durch Neutralsalze beruht auf elektrochemisch-konstitutiven Differenzen der beiden Eiweißkörper. Da der erste Schritt bei der Hitzedenaturierung die Aufhebung der zwitterionischen Struktur unter wechselseitiger Absättigung und Anhydrisierung ist, bildet bei Seralbumin die durch das zugefügte Neutralsalz ausgebildete alternative Gegenionenwolke eine Hemmung der Hitzegerinnung unter Erhöhung der Koagulationstemperatur. Beim Ovalbumin hingegen erfolgt mit steigendem Salzgehalt ein beträchtlicher Abfall der Koagulationstemperatur; die positiven Anteile des Ovalbumins inaktivieren stärker die negativen Gegenionen der Salze. Diese Teilchen wirken dann beim Erwärmen als Keime für die Anlagerung von anderen und als Beschleuniger der Hitzekoagulation.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Str. 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Kunstseide und Stapelfaser

Von Dr. **Arthur Zart** (Wuppertal)

VIII, 177 Seiten mit 35 Abbildungen, (1950). Brosch.: DM 17,50, Ganzl.: DM 19,50

Dieses in der Reihe der Technischen Fortschrittsberichte erschienene Buch bringt aus der Feder eines Fachmannes alles das, was auf dem Gebiete der künstlichen Textilfaser „theoretisch oder praktisch von Bedeutung ist oder für sein Verständnis notwendig erscheint."
Es wird vor allem die Praktiker und Theoretiker interessieren, bringt aber auch eine anschauliche wirtschaftliche Statistik.

Umschau

Eine jahrzehntelange Praxis gestattet dem Autor, dem Leser einen gründlichen und klaren Überblick zu vermitteln über die wissenschaftlichen und technischen Grundlagen der Verfahren, die bei der Rohstoffverwertung, sowie der Faserherstellung und -verwertung zur Anwendung kommen, einschließlich ihrer großen wirtschaftlichen Erfolge.

Documentation

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Praktikum der Kolloidchemie als Einführung in die Arbeitsmethoden

Von **Prof. Dr. Heinrich Thiele** (Kiel)

XII, 227 Seiten mit 112 Abb., 1950 – Preis brosch. DM 16,—, geb. DM 18,—

Hauptabschnitte des Buches: Darstellung — Dialyse — Ultrafiltration — Flockung — Sensibilisierung und Schutzwirkung — Peptisation — Auflösung — Emulsionen — Aerosole — Adsorption — Chromatographische Adsorption — Ionenaustausch — Färben und Gerben — Reaktionen an Grenzflächen — Optische Eigenschaften, Ultramikroskopie — Optische Anisotropie — Elektrisches Verhalten — Oberflächenspannung — Oberflächenfilme — Schäume — Flotation — Viskosität — Taktosole, Thixotropie, Rheopexie, Spinnbarkeit, Klebwirkung, Plastizität und Dilatanz — Quellung — Ionotropie — Gele und Gallerten — Reaktionen in Gallerten Koazervation und Synaerese — Trennung von Dispersoiden — Kolloidanalyse — Leitfähigkeitstitration und Elektrotitration — Mizellarstruktur — Anhang, Namens- und Sachregister

In diesem Buch ist eine Fülle von neuen erprobten kolloidchemischen Versuchen dargeboten, so daß dem Studierenden nicht eindrucksvoller gezeigt werden kann, wie umfassend, vielfältig und entwicklungsfähig die Kolloidchemie, dieses angewandte Sondergebiet der physikalischen Chemie, ist. — Äußerst wertvoll sind die zahlreichen Literaturangaben sowie die Würdigung alter Erfahrungen und Erkenntnisse neben den neuen. Nicht nur den Studierenden, auch dem Meister im Fach, dem angewandten Chemiker und Physiker, dem Pharmakologen, Biologen und Mediziner, dem Wasserfachmann und Keramiker wird das Buch zahlreiche Anregungen geben können, so viel ist darin mit Fleiß und ordnendem, kritischem Sinn zusammengetragen worden.

Pharmazeutische Zentralhalle

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

APR 1 8 1952 FILED IN STACKS

Einbanddecken

für Kolloid-Zeitschrift

in Ganzleinen mit Prägung

für die Bände 122/123

(jeweils 2 Bände für einen Einband)

sind lieferbar

Preis DM 3,50 zuzügl. Portospesen

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff

Darmstadt · Holzhofallee 35

Gesucht:

Kolloid-Zeitschrift

Bde. 16, 18, 47, 59, 81-83, 85, 86, 88, 91-95

sowie

Kolloid-Beihefte Bd. 7

*

Angebote erbeten an:

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff

Darmstadt · Holzhofallee 35

Die organischen Fluorverbindungen in ihrer Bedeutung für die Technik

Von Prof. Dr. **Günther Schiemann**

Direktor des Instituts für Technische Chemie der Universität Istanbul
a. o. Prof. an der T. H. Hannover

(Technische Fortschrittsberichte Band 52)

VIII, 221 Seiten mit 8 Abbildungen, 1951, Brosch.: DM 24,—, Ganzl.: DM 26,—

Für den Chemiker oder Techniker, dessen Arbeiten das Gebiet organischer Fluorverbindungen berühren, wird das Buch unentbehrlich sein, da u. W. eine Zusammenfassung über dieses Material zum ersten Mal geschaffen wurde.

Farbe & Lack

Langjährige eigene Beschäftigung mit organischen Flourverbindungen und eine genaue Kenntnis, insbesondere auch der neuesten Veröffentlichungen und Patente auf diesem Gebiet, ermöglichen es dem Verfasser, eine übersichtliche Darstellung des umfangreichen Gebietes zu geben.

Zeitschrift für Naturforschung

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT